
Màster en Experimentació Química

**Síntesi i optimització de
la DPTMephos.
Complexos de Mo i W.**

Sadurní Galí Sande

Dirigida per Dr. Juli Real Obradors

Departament de Química

Facultat de Ciències

2013

Memòria presentada per aspirar al títol de Màster en Experimentació en Química

Sadurní Galí Sande

Vist i plau
Dr. Juli Real Obradors.

Bellaterra, 03 de Juny 2013.

Voldria agraïr a totes les persones que han fet possible la realització d' aquest treball.

En especial voldria agraïr als meus pares per haver-me donat la possibilitat de poder realitzar el Master en Experimentació Química.

Tant mateix a tu Marta, per aguantar el meu mal humor en els moments difícils d'aquest treball i acceptar que anés els caps de setmana a fer "hores extres" a la Universitat.

També agraïr al meu director del MEQ, Juli Real Obradors, per donar-me la oportunitat de realitzar aquest Màster i acceptar ser el meu director i ensenyar-me tot el que he après.

Donar les gràcies als Dr. Joan Carles Bayon Rueda i Dr. Juli Real Obradors, del grup de Catàlisis Homogènia, per donar-me l'oportunitat de ser part del projecte de polímers, per tot el que he après en ell, donar-me la oportunitat de treballar i fer-me aquests últims anys les coses una mica més fàcils.

Tantmateix a la Dra. Teresa Flor Pujades, i el Dr. Joan Carles Bayon Rueda per haver-me dedicat alguns moments a discutir la química de la coordinació.

També vull donar les gràcies al SeRMN de la UAB, perquè sempre que fes falta, tenir un Dewar de nitrogen líquid preparat per als meus experiments.

Donar gràcies als meus companys de laboratori, en especial al Fran, per estar allà donant-me un cop de mà i al seu humor tant especial, amenitzar els llargs dies al laboratori.

Índex

0. Abstract.....	1
1. Introducció.....	2
2. Objectius.....	5
3. Resultats i discussió.....	6
3.1 Síntesi i optimització de la obtenció de la DPTMephos. Generalitats.....	6
3.1.1 Síntesi del 2,2'- tiodibenzaldehyd (S1).....	6
3.1.2 Síntesi del (tiobis(2,1-fenilen))dimetanol (S2).....	9
3.1.3 Síntesis del bis(2-(bromometil)fenil)sulfà (S3).....	10
3.1.4 Síntesis de la bis(2-((difenilfosfino)metil)fenil)sulfà (L1).....	12
3.2.1 Estudi dels complexos de tungstè-carbonil amb la DPTMephos.....	15
3.2.2. Experiment d'isomerització del fac-[W(CO) ₃ (DPTMephos)] al mer-[W(CO) ₃ (DPTMephos)] en CH ₂ Cl ₂	19
3.3.1 Estudi dels complexos de molibdè-carbonil amb la DPTMephos.....	20
3.3.2 Experiement d'isomerització del fac-[Mo(CO) ₃ (DPTMephos)] al mer-[Mo(CO) ₃ (DPTMephos)] en CH ₂ Cl ₂	24
3.4. Estudi a temperatura variable de l'espectre de RMN ³¹ P { ¹ H} del complex fac-[Mo(CO) ₃ (DPTMephos)].....	26
3.5. Comparativa de les conformacions meridional/facial dels isòmers.....	28
3.6. Estudi de la sulfuració de la DPTMephos per obtindre la DPTMephos-S i la DPTMephos-S ₂	31
4. Conclusions.....	33
5. Experimental.....	34

5.1	Procediments generals i caracterització de productes.....	34
5.2	Espectroscòpia de RMN, IR i HRMS-ESI ⁺	34
5.2.1	Synthesis of 2,2'- thiodibenzaldehyde (S1).....	35
5.2.2	Synthesis of 2,2'-thiobis(2,1-phenylene)dimethanol.....	36
5.2.3	Synthesis of bis(2-(bromomethyl)phenyl)sulfane(S3).....	36
5.2.4	Synthesis of bis(2-((diphenylphospino)methyl)phenyl)sulfane(L1).....	37
5.2.5	Reaction of DPTMephos with sulfur.....	38
5.2.6	Synthesis of DPTMephos-S ₂	38
5.3	Synthesis of complexes.....	39
5.3.1	Synthesis of fac-[Mo(CO) ₃ (DPTMephos)].....	39
5.3.2	Isomerization of fac-[Mo(CO) ₃ (DPTMephos)].....	39
5.3.3	Synthesis of mer/fac-[W(CO) ₃ (DPTMephos)] mixture.....	40
5.3.4	Isomerization of mer/fac-[W(CO) ₃ (DPTMephos)] mixture.....	40
6.	Referències.....	41
A.	Annexos.....	i
A1.	RMN ¹ H, 250 MHz de S1	ii
A2.	RMN ¹³ C{ ¹ H}, 63 MHz de S1	ii
A3.	RMN ¹ H, 250 MHz de S2	iii
A4.	RMN ¹³ C{ ¹ H}, 63 MHz de S2	iii
A5.	RMN ¹ H, 250 MHz de S3	iv
A6.	RMN ¹³ C{ ¹ H}, 63 MHz de S3	iv
A7.	RMN ³¹ P{ ¹ H} 101 MHz de L1	v
A8.	RMN ¹ H, 250 MHz de L1	v

A9. RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 63 MHz de L1	vi
A10. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 101 MHz de fac-2	vi
A11. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 101 MHz de mer-2 i fac-2	vii
A12. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 101 MHz de mer-1 i fac-1	vii
A13. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 101 MHz de L1 , L1S i L1S2	viii
A14. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 101 MHz de L1S2	viii
A15. IR de la mescla mer-1 i fac-1	ix
A16. IR de fac-2	ix

0. ABSTRACT.

La ruta sintètica del bis(2-((difenilfosfino)metil)fenil)sulfà, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)S(C}_6\text{H}_4\text{)-CH}_2\text{PPh}_2$, DPTMephos, involucra 5 reaccions en 4 etapes ben diferenciades. Es per aquest motiu que es fa necessària una optimització de la ruta sintètica per assolir rendiments més elevats. La primera reacció parteix del sulfur de difenil i involucra la formació d'un complex litiat per acabar realitzant una carbonilació amb N,N-DMF per obtenir un dialdehid. El següent pas de la ruta passa per la reducció del producte al diol corresponent. Tot seguit ja es pot preparar el substrat mitjançant una bromació per a que en l'última etapa, s'acobli a l'estructura el grup difenilfosfino. Tant mateix s'han sintetitzat els isòmers de la DPTMephos amb $[\text{W(CO)}_6]$ i $[\text{Mo(CO)}_6]$, observant-se la formació tant dels complexos meridionals com facials i la seva interconversió. Tot seguit s'ha desenvolupat la sulfuració de la DPTMephos per obtenir els lligands tant mono com di sulfurats. També s'ha realitzat un estudi de l'espectre de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complex fac- $[\text{Mo(CO)}_3(\text{DPTMephos})]$ a temperatura variable per determinar el senyal de cada fòsfor no equivalent a 200K. S'ha realitzat un estudi de forma qualitativa de les conformacions que adopta l'anell quelat de 6 baules en les conformacions tant meridional com facial d'un complex.

1. INTRODUCCIÓ.

En les últimes dècades, ha crescut l'interès per el món dels lligands fosfina, fet que es denota pel gran nombre d'estudis que es troben a la bibliografia de síntesi de noves fosfines i les seves aplicacions^{1,2,3,4}. S'han preparat molts lligands-P i s'han assajat en varies reaccions catalítiques selectives^{5,6,7}. Un altre punt fort d'aquest tipus de lligands és la gran facilitat amb que s'hi poden introduir alteracions tant a nivell electrònic com estèric. Es pot esperar canviar les propietats d'un lligand senzillament canviant els substituents enllaçats als fòsfors. Tant mateix resulta fàcil caracteritzar aquests compostos per RMN de ^{31}P . Dins del món de les fosfines hi ha un grup, les anomenades fosfines hemil·làbils, les quals tenen la característica de que coordinen fàcilment, però a la vegades son capaces de dissociar fàcilment. La primera fosfina hemil·làbil es va sintetitzar a la dècada dels setanta⁸.

El primer gran increment en l'interès de les fosfines com a lligand comença amb el catalitzador de Wilkinson¹⁸. A principis dels anys 70, Tolman¹⁹ desenvolupa el concepte del paràmetre electrònic X i de l'angle cònic θ , que mesura l'impediment estèric per a fosfines i fosfins monodentats. Ambdós paràmetres estan acceptats en l'actualitat i s'apliquen en la caracterització de les fosfines. Certs estudis^{20,21,22} demostren que augmentant l'impediment estèric, es a dir, augmentant l'angle cònic, es pot alterar l'activitat i la selectivitat dels catalitzadors derivats d'aquests lligands.

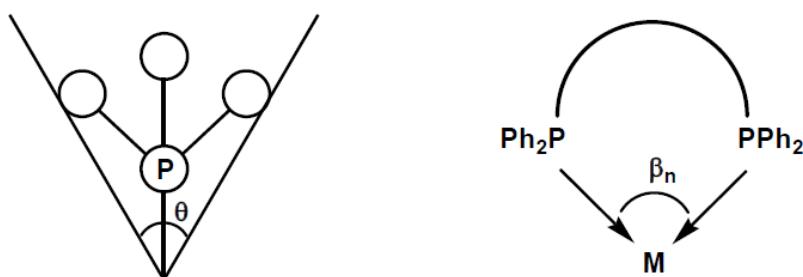


Fig.1.1 Angle cònic de Tolman (θ) i angle quelatant (β_n).

En aquest treball s'ha sintetitzat, estudiat i optimitzat el procés d'obtenció la DPTMephos, una fosfina bidentada i hemil·làbil, tantmateix s'ha estudiat la seva capacitat coordinant amb tungstè i molibdè.

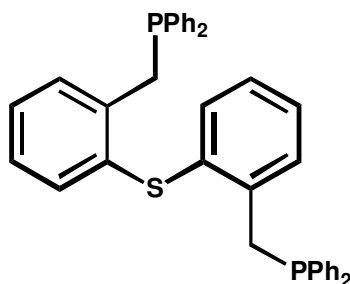


Fig. 1.1 bis(2-((difenilfosfino)metil)fenil)sulfà, DPTMephos.

La DPTMephos està caracteritzada per posseir dos grup funcionals fosfina i un grup funcional tioèter (Fig. 1.1). Degut a aquestes característiques pot coordinar de formes diferents. L'àtom de sofre tioèter (SAr_2) és un donador més feble que els fòsfors, així podem observar modes de coordinació on no intervé l'àtom central de sofre, on els fòsfors enllacen el metall tant en forma cis com en trans, produint anells de 10 baules (Fig 1.2).

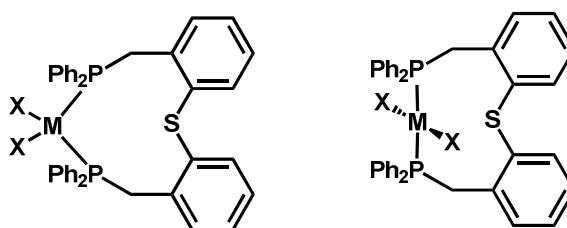


Fig. 1.2 Coordinació cis/trans de la DPTMephos en complexos plano quadrats.

Aquesta coordinació s'ha observat en complexos plano quadrats de pal·ladi i platí. També s'ha observat que el lligand pot coordinar a més a més per el grup tioèter en entorns plano quadrats, atribuint una estructura meridional, formant 2 anells de 6 baules (Fig. 1.3).

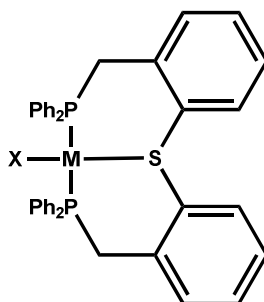


Fig 1.3 Coordinació P,P,S en complexos plano quadrats.

Però les característiques que fan interessant a aquest lligand també es faran valer en entorns octaèdrics. En el moment que el sofre entra com a àtom de suport en l'entorn de coordinació, passem a tenir entorns de coordinació facials o meridionals.

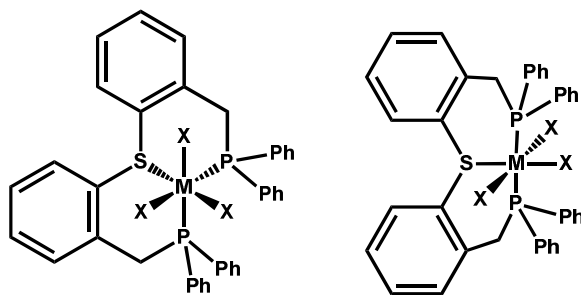


Fig 1.3 Coordinació fac i mer de la DPTMephos.

Hi ha una bibliografia extensa⁹ on es troben una gran quantitat de complexos facials, sent la forma preferida dels lligands difosfines amb un àtom de suport a la coordinació. Però per al que fa la coordinació meridional, no se'n troba gran quantitat i és per això que resulta d'interès l'estudi de la DPTMephos en entorns de coordinació octaèdrics.

Igualment resulta interessant per poder comparar els resultats obtinguts amb dues fosfines de característiques electrònica i estèricament relacionades, la DPEMephos⁷ i la DPTphos^{9,10}.

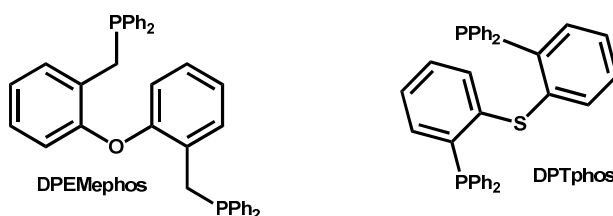


Fig 1.4 Diferents fosfines sintetitzades al grup.

Aquest treball intentarà explicar com es va sintetitzar i millorar la ruta sintètica de la DPTMephos a partir del Ph_2S , simplificant alguns processos i passar d'un rendiment del 30% al 36%.

2. OBJECTIUS.

L'objectiu d'aquest treball és la optimització de la síntesi de la fosfina DPTMephos desenvolupada al nostre grup de recerca.

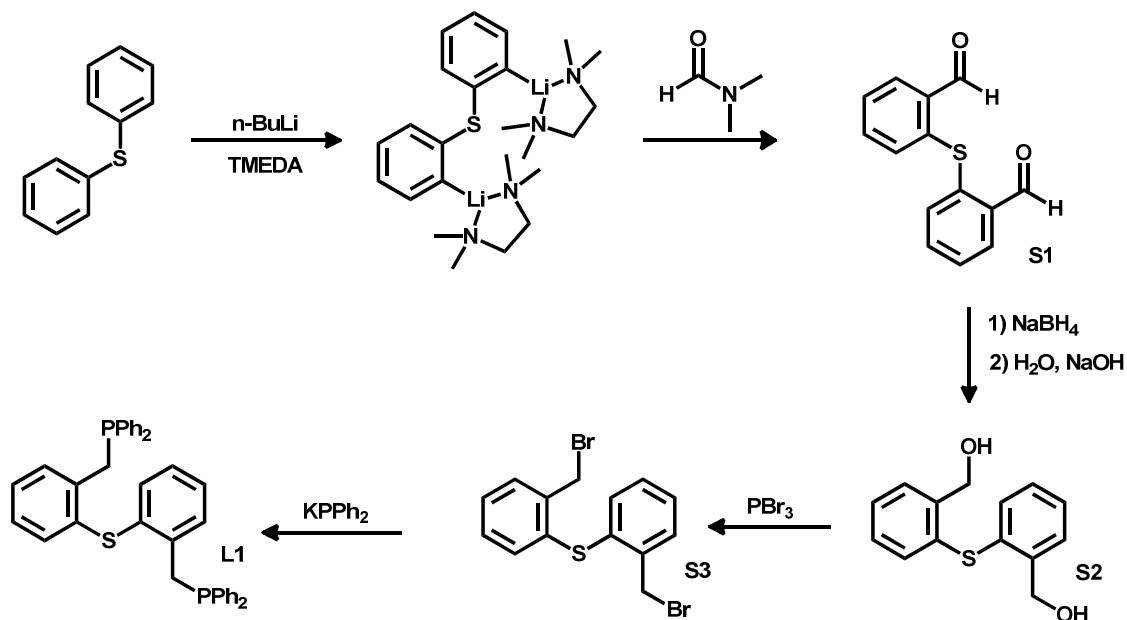


Fig. 2.1. Esquema de síntesi de la DPTMephos.

La síntesis de la DPTMephos ha estat descrita pel nostre grup amb un rendiment global del 30%. La millora del mètode de síntesi haurà de permetre l'augment quantitatiu del rendiment i la simplificació del procés, que consta de 4 etapes i 5 reaccions (Fig. 2.1). L'obtenció optimitzada de la DPTMephos permetrà el seu estudi i la seva avaluació en catàlisi.

El segon objectiu d'aquest treball és la síntesi i caracterització química de complexos de la DPTMephos amb metalls del grup 6. En particular s'estudiaran els complexos de DPTMephos amb Mo (0) i W (0) amb lligands carbonil.

El tercer objectiu d'aquest treball serà l'estudi de les conformacions dels anells de sis baules que forma la DPTMephos en coordinar el metall, mitjançant RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperatura variable.

3. RESULTATS I DISCUSIÓ.

3.1 Síntesi i optimització de la obtenció de la DPTMephos. Generalitats.

La síntesi de la DPTMephos s'ha descrit en 4 passos i 5 reaccions a partir del Ph_2S^{10} (Fig. 2.1.). Aquesta ruta té l'avantatge de que els reactius són simples i relativament econòmics. El fet de que tingui 4 passos requereix però, d'una optimització perquè sigui rendible i eficient.

3.1.1 Síntesi del 2,2'- tiodibenzaldehid (S1)

En termes generals, la litiació ens permet convertir un substrat en un altre que posseeixi la capacitat de ser nucleòfil. Dins la reactivitat de la litiació, té especial importància la capacitat de reaccionar en posició orto de substrats arílics monosubstituïts¹¹

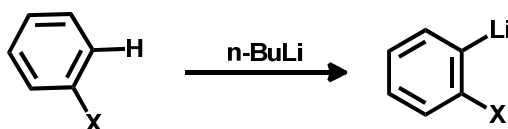


Fig. 3.1.1.1 Ortolitiació de substrats arílics.

Aquesta característica és important, ja que per la ruta sintètica es fa necessari transformar l'esquelet diarílic, en un substrat nucleòfil, facilitant així la introducció de un grup -CHO (Fig. 3.1.1.2).

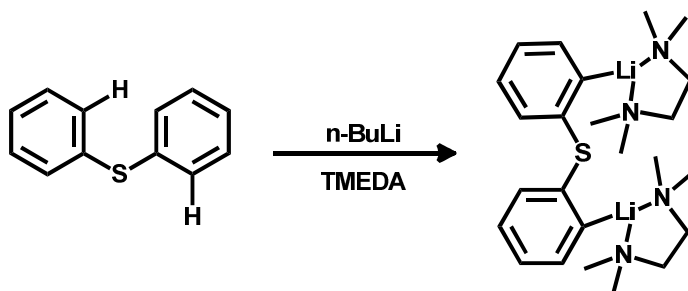


Fig. 3.1.1.2 Formació del derivat dilitiat.

En la reacció de litiació es fa servir un excés de $n\text{-BuLi}$ (2,1 eq.) per assegurar la completa dilitiació de l'esquelet diarílic. El complex diliat s'estabilitza amb N,N,N,N-

tetrametilendietilamina. Amb el procediment descrit per l'obtenció de **S1**, s'obtingué un rendiment del 59%, degut a aquest baix rendiment, es fa palesa la necessitat de trobar una manera per fer augmentar el rendiment de la reacció, fet que desemboca en un estudi tant del temps de litiació com el de formilació. Gracies a l'estudi realitzat, a l'augmentar tant el temps de litiació de 36 a 48h com el de formilació de 24 a 48h s'observa que el rendiment de la reacció augmenta un 8% fins a arribar a un rendiment global del 67% de **S1**.

El següent pas és la reacció del complex dilatat amb la N,N-dimetilformamida, que ens dóna el grup aldehyd per allargar una baula més el quelat de la fosfina respecte la DPTphos. La reacció amb N,N-dimetilformamida està afavorida per la presencia del grup $-N(CH_3)_2$, un bon grup sortint en aquestes condicions.

La reacció es duu a terme a -78°C i addicionant la N,N-dimetilformamida gota a gota durant 1 hora per evitar una reacció descontrolada del complex dilatat (Fig. 3.1.1.3). Es va treballar amb un gran excés de N,N-DMF per tal d'assegurar la reacció completa del derivat litiat. El temps de reacció es va augmentar per obtenir un rendiment final del 67% de **S1**.

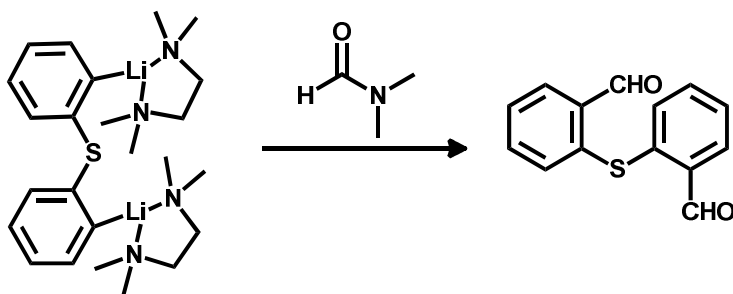


Fig. 3.1.1.3. Reacció de formilació del complex dilatat.

El següent pas de la reacció és neutralitzar mitjançant aigua àcida (HCl) tot l'excés de n-BuLi, de dimetilamidur de liti format i protonar les amines en el medi (N,N-dimetilformamida i N,N,N,N-tetrametilendietilamina) per extreure'n una gran part en el procés de neutralització.

Durant el procés d'aïllament, els rentats de la fase orgànica es realitzen amb aigua àcida (HCl) per continuar protonant les amines que no haguessin pogut ser extretes en el pas de la neutralització.

El procés de purificació va ser modificat completament. S'observa que les impureses amíniques són molt solubles en èter fred fet que permet obtenir **S1** amb una puresa elevada, tal com denota la netedat de la zona aromàtica de l'espectre de RMN ^1H (Fig. 3.1.1.4), on la relació $-\text{CHO}$ a $-\text{H}_{\text{Ar}}$ és de 2 : 8,5. Gràcies a la elevada solubilitat de les impureses en èter fred es va evitar fer una purificació cromatogràfica, estalviant tant els costos econòmics com de temps.

Analitzant el producte mitjançant RMN ^1H , es determina que el senyal més significant és el singlet dels dos grups aldehid equivalents a δ_{H} 10,37.

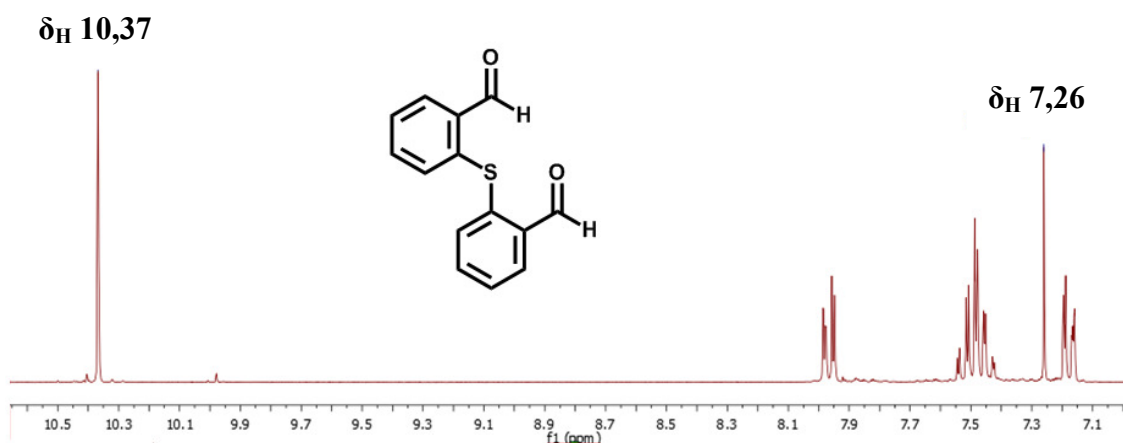


Fig. 3.1.1.4 RMN ^1H de **S1**, 250MHz, CDCl_3 , t.a.

3.1.2 Síntesi del (tiobis(2,1-fenilen))dimetanol (S2).

El següent pas de la ruta sintètica és la transformació del grup aldehid mitjançant la reducció per obtenir un alcohol primari (Fig. 3.1.2.1).

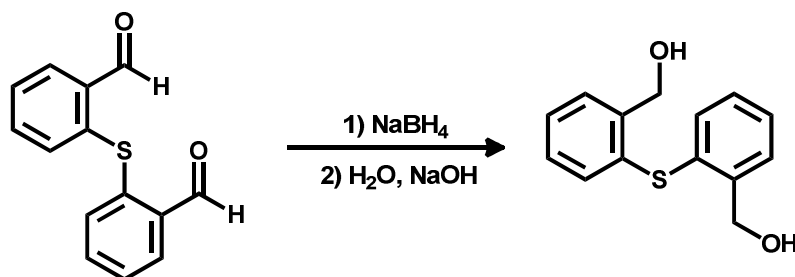


Fig. 3.1.2.1 Reducció de S1 amb NaBH₄.

La reducció es duu a terme utilitzant NaBH₄ en una relació molar de 1(S1):4(NaBH₄)¹². Es van dur a terme varies síntesis segons la preparativa descrita, però no es va assolir el rendiment descrit. Es va determinar que només treballant en una relació estequiomètrica de 1:4 s'arribava a rendiments del 96%. S'ha emprat etanol¹³ com a solvent ja que el NaBH₄ hi té una bona solubilitat. En el procés de neutralització de l'excés de NaBH₄ en el medi, la mescla es va haver de tractar amb NaOH 3,75M (100 ml) durant 24h ja que no es va aconseguir purificar seguint els mètodes de la bibliografia, només així s'aconsegueix evitar la formació de B(OH)₃ insoluble en aigua formant borats de sodi, els quals sí que són solubles en aigua i no interfereixen en el procés d'aïllament de S2.

L'evolució de la reacció es segueix per RMN ¹H, ja que el singlet del grup aldehid a δ_H 10,37 desapareix i apareix un nou singlet pertanyent al grup -CH₂-OH a δ_H 4,77.

3.1.3 Síntesis del bis(2-(bromometil)fenil)sulfà (S3).

El següent pas de la ruta sintètica és la preparació del compost bromoderivat. El bromur¹⁴ és un bon grup sortint, pel posterior atac amb KPh_2 . Es fa servir PBr_3 ja que s'obtenen molts bon rendiments tant amb alcohols primaris com secundaris, és una reacció senzilla i és de fàcil manipulació (Fig. 3.1.3.1).

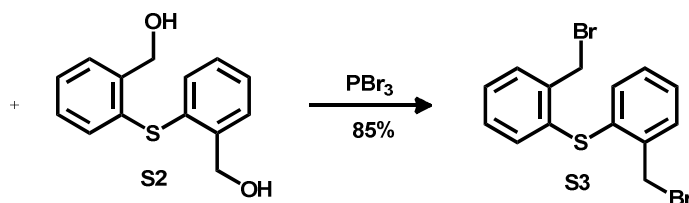


Fig. 3.1.3.1 Reacció de bromació de S2.

La reacció es duu a terme amb una relació molar de 1(S2) : 3(PBr_3) durant 24h. Tot seguit es va neutralitzar amb una solució de NaOH 1M (65 ml) i es va deixar tota la nit en agitació. Es va obtenir una millora del rendiment, es va passar del 75% al 85%.

La reacció en aquest cas s'ha de seguir mitjançant RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ja que mitjançant RMN ^1H els singlets dels grups $\text{R-CH}_2\text{-OH}$ (δ_{H} 4,77) i $\text{R-CH}_2\text{-Br}$ (δ_{H} 4,71) presenten uns desplaçaments químics molt semblants i és difícil seguir la evolució de la reacció ja que queden solapats. En canvi si es segueix la reacció mitjançant RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, el carboni del grup $\text{R-CH}_2\text{-OH}$ presenta una senyal de singlet a δ_{C} 63,69 mentre que el carboni del grup $\text{R-CH}_2\text{-Br}$ presenta una senyal de singlet a δ_{C} 31,76 (Fig. 3.1.3.2), fàcilment distingibles, permetent monitoritzar la reacció.

Cadria esperat que dos grups de naturalesa tant diferent com $-\text{OH}$ i $-\text{Br}$ fessin que el δ_{H} per $\text{Ar-CH}_2\text{-X}$, $\text{X} = (-\text{OH} \text{ i } -\text{Br})$, fossin clarament diferenciat, però no és així, segons la bibliografia consultada⁷, les parelles d'estructures semblants, $\text{Ar-CH}_2\text{-X}$, $\text{X} = (-\text{OH} \text{ i } -\text{Br})$, disten com a molt 0,1 ppm.

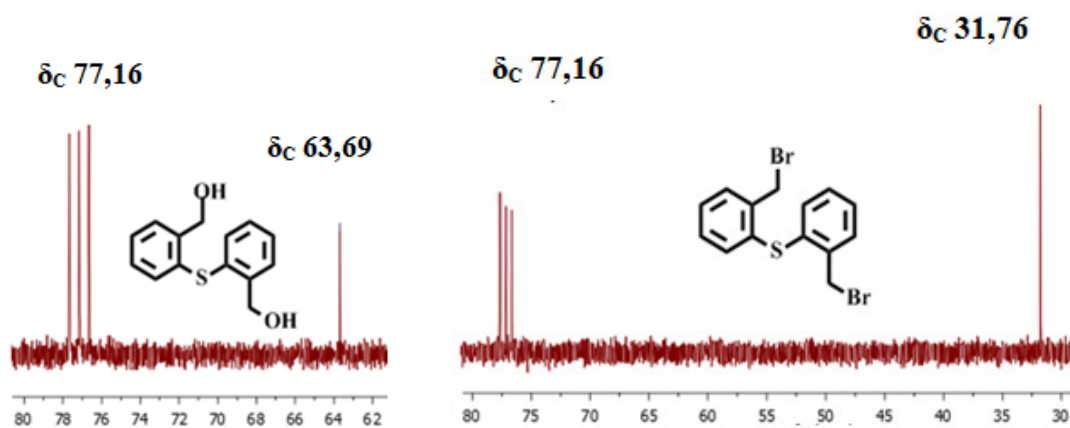


Fig. 3.1.3.2 RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de S2 i S3, CDCl_3 , t.a.

3.1.4 Síntesis de la bis(2-((difenilfosfino)metil)fenil)sulfà (**L1**).

En l'últim pas, la difosfina **L1** es prepara per reacció de **S3** amb KPPH_2 mitjançant una reacció de tipus $\text{S}_{\text{N}}2$, aprofitant el caràcter de bon grup sortint del anió bromur. L'anió PPh_2^- realitza un atac nucleofilic sobre el carboni que suporta el grup bromur i aquest és desplaçat per la entrada del fòsfor (Fig. 3.1.4.1).

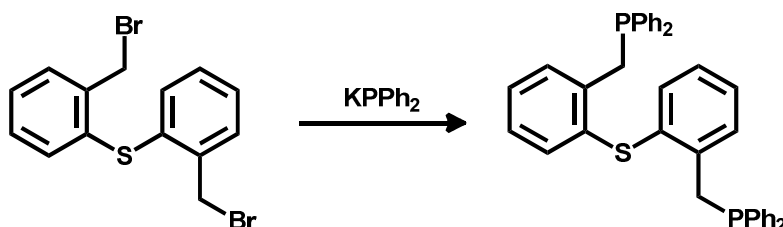


Fig. Fig. 3.1.4.1 $\text{S}_{\text{N}}2$ Síntesi de **L1**.

En la síntesi es fa servir un excés de KPPH_2 en una relació molar de 1(**S3**) : 3(KPPH_2) per assegurar la reacció completa. Tant mateix, l'addició de **S3** es fa sobre la solució de KPPH_2 per facilitar la reacció. Com a solvent es fa servir THF sec per evitar canviar la polaritat del solvent on està estabilitzat el KPPH_2 . La reacció es duu a terme durant 3 hores a -78°C , ja que es desitja tenir un sistema molt controlat per facilitar la lenta formació de **L1**. Passades les 3 hores es treballa a temperatura ambient, havent ja passat el punt crític d'inici de reacció.

La reacció es pot seguir visualment: la solució passa d'un vermell intens fruit del KPPH_2 a un taronja pàl·lid. Per RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **L1** presenta un $\delta_{\text{P}} -13,69$, mentre que el HPPH_2 , que és el producte de hidròlisi del KPPH_2 no reaccionat, presenta un $\delta_{\text{P}} -42,42$. Mitjançant aquesta diferència de desplaçaments químics es pot seguir l'evolució dels singlets tant de **L1** ($\delta_{\text{P}} -13,69$) com el de la HPPH_2 ($\delta_{\text{P}} -42,42$). A mesura que el KPPH_2 reacciona amb **S3**, la intensitat del singlet de HPPH_2 ($\delta_{\text{P}} -42,42$) disminueix mentre que la intensitat del singlet de **L1** ($\delta_{\text{P}} -13,69$) augmenta. Un cop tant la relació d'àrees d'integració i l'intensitat de **L1** com de HPPH_2 romanen constant en el que correspondria una relació pròxima a 2(**L1**):1(HPPH_2), significa que tot el **S3** ha reaccionat. S'observa que la reacció es pot donar per finalitzada al transcurs d'aproximadament 24-28 hores.

El mètode d'aïllament descrit ¹⁰ no va funcionar bé i no va ser reproduïble, per tant tot el procés d'aïllament ha estat modificat.

A continuació s'explicarà com es va realitzar tot el procés d'aïllament. Un cop es va donar per finalitzada la reacció, es va hidrolitzar la solució amb un major volum d'aigua àcida per solubilitzar les sals de KBr i KCl formades i evitar que quedessin en suspensió al medi. Tot seguir es la va tractar la mostra a baixa pressió mitjançant una línia de buit per eliminar tot el THF i així facilitar la manipulació de **L1**. Seguidament el residu oliós es va tractar amb una solució de NH₄Cl saturada i freda primer per eliminar les sals inorgàniques i després perquè **L1** es trobés en un medi àcid i així evitar la seva oxidació. Tot seguit s'hi va addicionar el CH₂Cl₂ per arrossegar **L1** a la fase orgànica. Mitjançant una agulla i una cànula, es va decidir eliminar la fase aquosa i deixar la fase orgànica dins del schlenk per així evitar el contacte entre la fase orgànica i l'aire. Seguidament la fase orgànica es va rentar amb varies porcions d'aigua àcida (HCl) per arrossegar les restes aquoses amb sals d'amoni que poguessin quedar al medi. En cas de quedar petites fraccions d'aigua que no es poguessin haver eliminat, seria viable eliminar al buit l'HCl mentre que el NH₄Cl restaria en el medi de forma sòlida. Tot seguit la fase orgànica es va tractar al buit per eliminar la fase orgànica i obtindré un oli blanc. Aquest es va rentar varies vegades en refluxos de MeOH sec per primer extreure tots els òxids solubles que hi poguessin haver i segon per assecar la mostra arrossegant les restes d'aigua que poguessin quedar en el si del residu. Després d'aquest procés es va acabar obtenint un sòlid de color blanc.

Caracteritzant la DPTMephos, s'ha determinat que té una gran solubilitat en CH₂Cl₂, però per contra és insoluble en MeOH i dissolvent polars. És sensible a l'oxidació a l'aire quan està en solució, però en contra, en estat sòlid no s'oxida tan ràpidament. Tant mateix l'òxid de la DPTMephos és molt soluble en MeOH, fet que afavoreix que en un moment donat es pugui purificar ràpidament una fracció de lligand tot arrossegant l'òxid amb MeOH. Cal esmentar el diferent desplaçament químic obtingut en aquest treball per el grup -CH₂PPh₂ en RMN ¹H. En aquest treball s'ha observat una senyal a δ 3,71 mentre que al treball de referència¹⁷, és de δ 3,58.

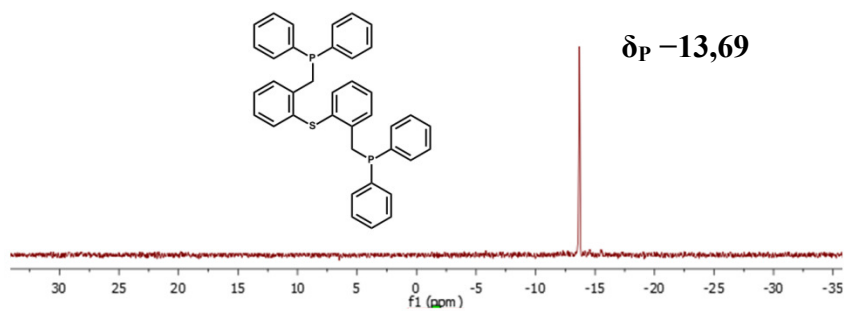


Fig. 3.1.4.2. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **L1**, 101 MHz, CDCl_3 , t.a.

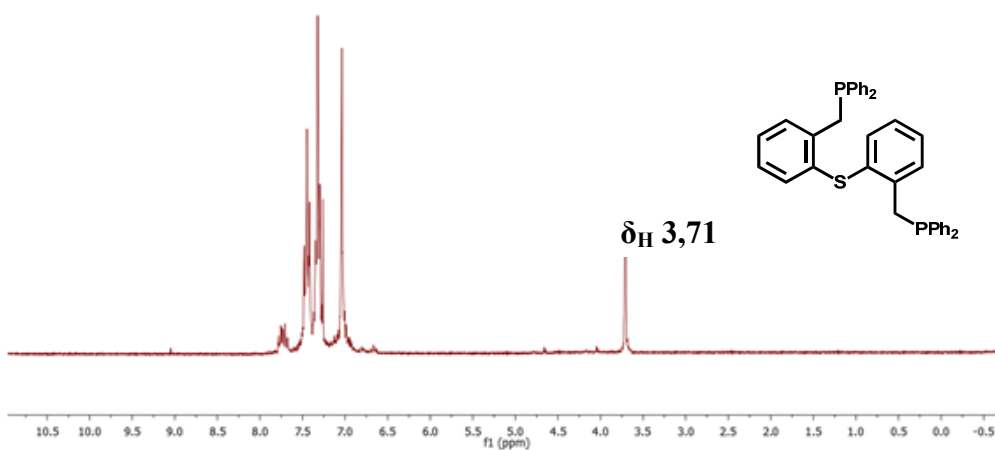


Fig. 3.1.4.3 RMN ^1H de **L1**, 250 MHz, CDCl_3 , t.a.

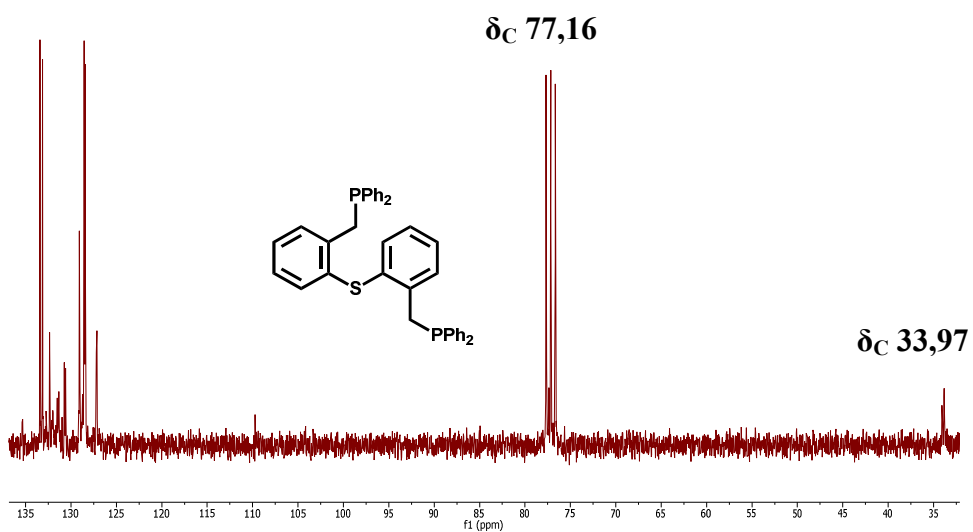


Fig. 3.1.4.4 RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **L1**, 63 MHz, CDCl_3 , t.a.

3.2.1 Estudi dels complexos de tungstè-carbonil amb la DPTMephos.

La reacció del $[\text{W}(\text{CO})_6]$ amb la DPTMephos té interès ja que aquest lligand pot coordinar de quatre maneres diferents. Es prepararan, purificaran i caracteritzaran els complexos tot suposant una geometria octaèdrica amb els metalls del grup 6.

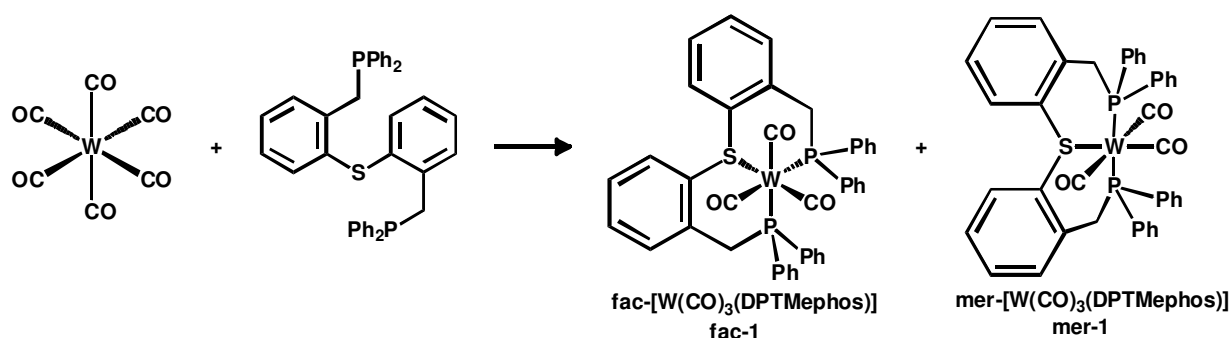


Fig. 3.2.1.1 Reacció de $[\text{W}(\text{CO})_6]$ amb la DPTMephos i productes obtinguts amb estequiometria $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{DPTMephos})]$.

Es fan reaccionar $[\text{W}(\text{CO})_6]$ i DPTMephos en n-decà a reflux (174°C) durant 6 hores. Cal fer servir un solvent d'alt punt d'ebullició ja que el $[\text{W}(\text{CO})_6]$ és poc reactiu i és necessari arribar a temperatures elevades per facilitar la sortida dels carbonils i la coordinació de **L1**. S'obté un sòlid de color marró de composició $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{DPTMephos})]$ amb un rendiment del 64%. Es caracteritza mitjançant tècniques espectroscòpiques de IR i RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Mitjançant aquestes tècniques es determinà que tenim dos isòmers (Fig. 3.2.1.2), un singlet a δ_{p} 39,04 i un altre a δ_{p} 24,62 (Fig. 3.2.1.3.). Pel que fa al IR, s'observen 4 senyals a la zona de carbonils 1930, 1891, 1845 i 1819 cm^{-1} (Fig. 3.2.1.4), s'haurien d'esperar 5 senyals¹⁵ en el cas que es tingui una mescla d'isòmers, però només s'observen 4 ja que al tenir una mescla, alguna es pot veure solapada, en el cas d'haver pogut observar les 5 senyals, tres es podrien haver atribuït al isòmer facial i dues al isòmer meridional.

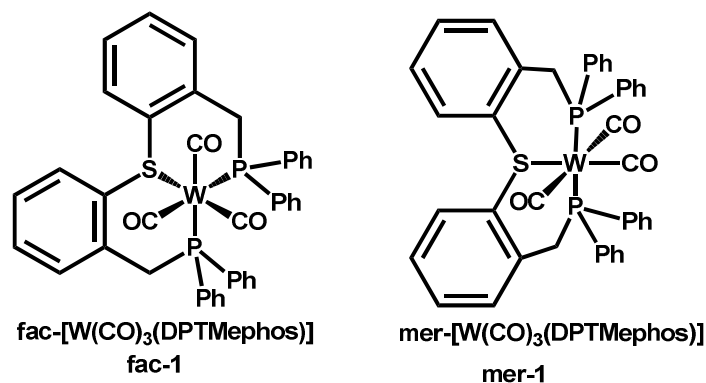


Fig. 3.2.1.2 Isòmers amb composició estequiomètrica
 $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{DPTMephos})]$.

Al analitzar l'espectre de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Fig. 3.2.1.3), es poden veure els dos singlets corresponents a cada isòmer amb els seus satèl·lits de ^{183}W ($I = \frac{1}{2}$, abundància 14%). Pel singlet a δ_{P} 39,04 la $^1J_{\text{P-W}} = 307$ Hz i pel que fa al singlet a δ_{P} 24,62 la $^1J_{\text{P-W}} = 245$ Hz. La constant $J_{\text{P-W}}$ permet una proposta d'assignació estructural raonable dels isòmers. El singlet a δ_{P} 39,04 amb $^1J_{\text{P-W}} = 307$ Hz correspon a l'isòmer mer- $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{DPTMephos})]$, per el que fa al singlet a δ_{P} 24,62 amb $^1J_{\text{P-W}} = 245$ Hz pertany a l'isòmer fac- $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{DPTMephos})]$. Segons la bibliografia^{15,16,17}, sempre s'obté experimentalment que $\delta_{\text{P}}(\text{P}, \text{P} - \text{trans}) > \delta_{\text{P}}(\text{P}, \text{P} - \text{cis})$ i $^1J_{\text{P-W}}(\text{P}, \text{P} - \text{trans}) > ^1J_{\text{P-W}}(\text{P}, \text{P} - \text{cis})$, tant per sistemes no quelats amb diferents lligands fosfina com per a lligands difosfina quelatants¹⁶ d'una naturalesa molt diferent del lligand **L1** estudiat.

Es determina una relació d'àrees aproximada a l'espectre de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ per a cada isòmer: (**mer-1**) : 2,7 (**fac-1**), per tant es pot suposar que es té un 27% de mer- $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{DPTMephos})]$ i un 73% de fac- $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{DPTMephos})]$.

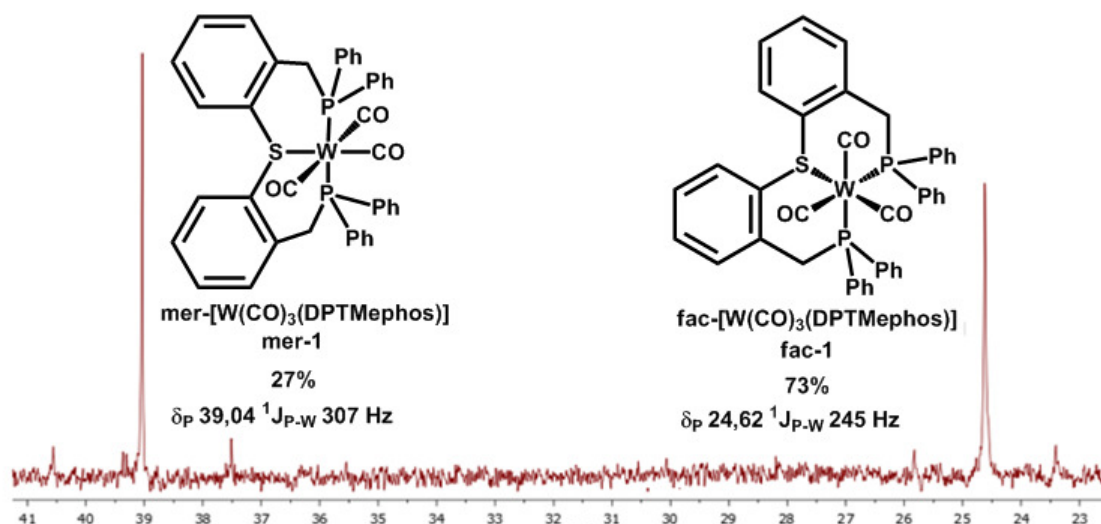


Fig. 3.2.1.3 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mescla d'isòmers de tungstè, CDCl_3 , t.a.

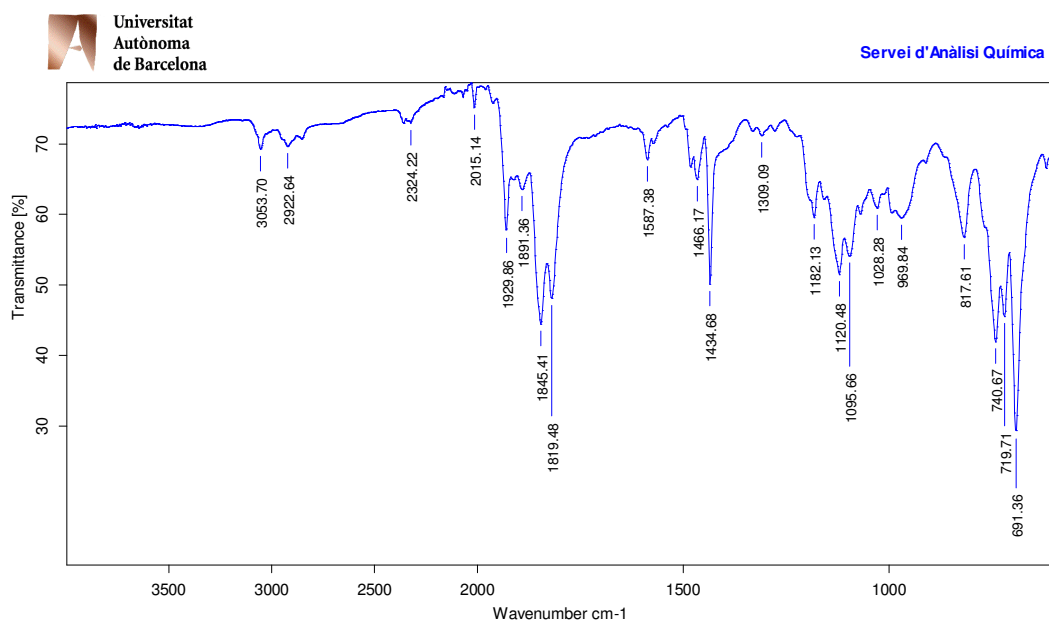


Fig. 3.2.1.4 IR de la mescla de isòmers de tungstè.

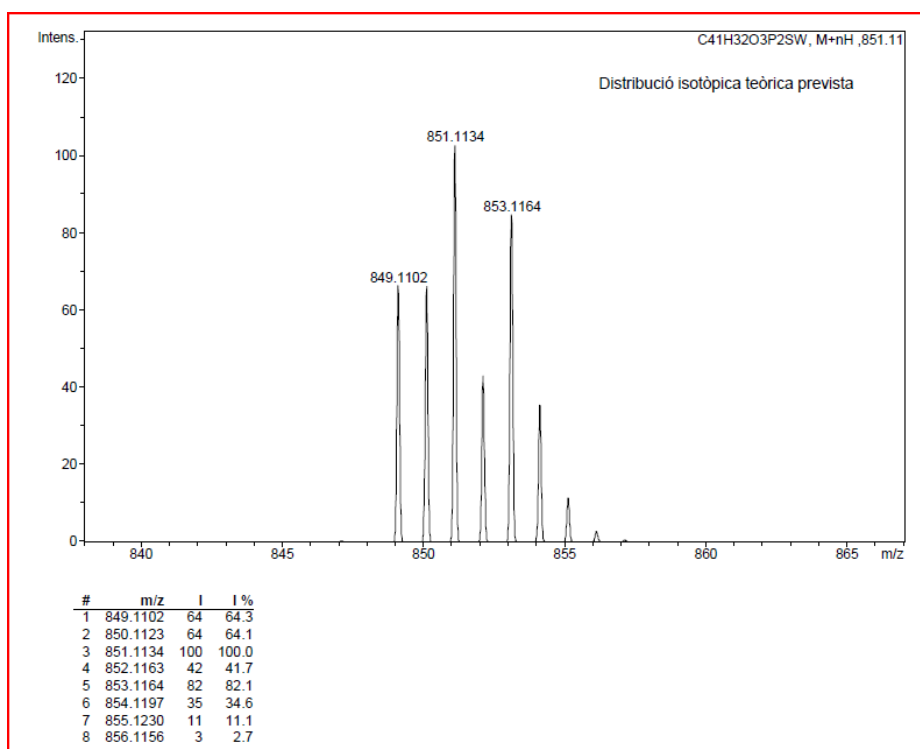


Fig. 3.2.1.5. ESI⁺ HRMS calculat per la mescla d'isòmers del compost **1**.

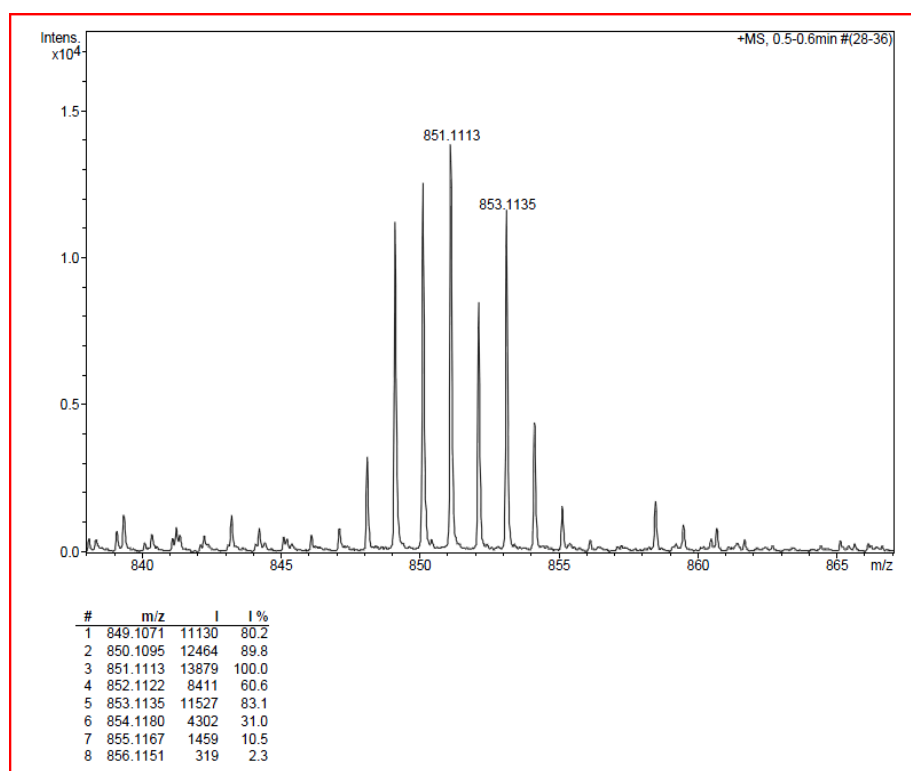


Fig. 3.2.1.6. ESI⁺ HRMS experimental per la mescla d'isòmers del compost **1**.

3.2.2. Experiment d' isomerització del fac-[W(CO)₃(DPTMephos)] al mer-[W(CO)₃(DPTMephos)] en CH₂Cl₂.

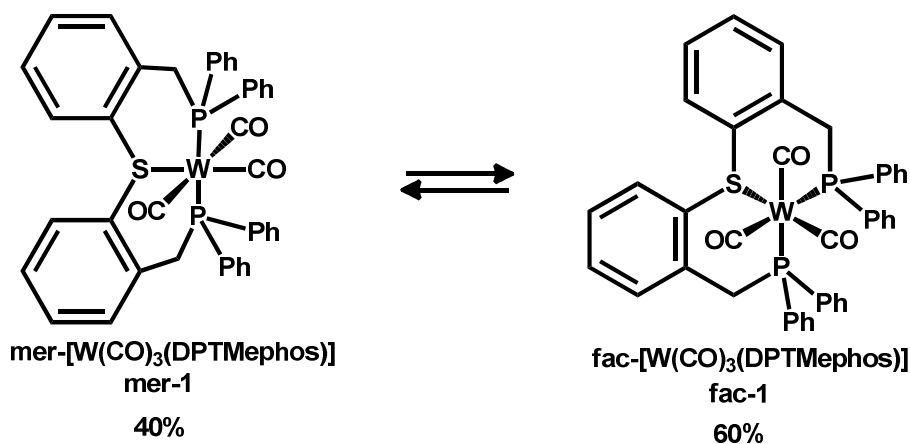


Fig. 3.2.2.1 Isomerització del fac-[W(CO)₃(DPTMephos)] a temperatura ambient

Es va dissoldre la mescla d'isòmers **mer-1** i **fac-1** en una relació (27/73) en CH₂Cl₂ a temperatura ambient (Fig. 3.2.2.1). Posteriorment es va enregistrar un espectre de RMN ³¹P{¹H}. Es va veure que la relació d'àrees havia variat, el complex fac-[W(CO)₃(DPTMephos)] havia isomeritzat cap a mer-[W(CO)₃(DPTMephos)]. Al cap de 48 h es va poder determinar que la nova relació d'àrees era de 1 (**mer-1**) : 1,5 (**fac-1**), és a dir, la nova proporció **mer-1** : **fac-1** és de 40:60.

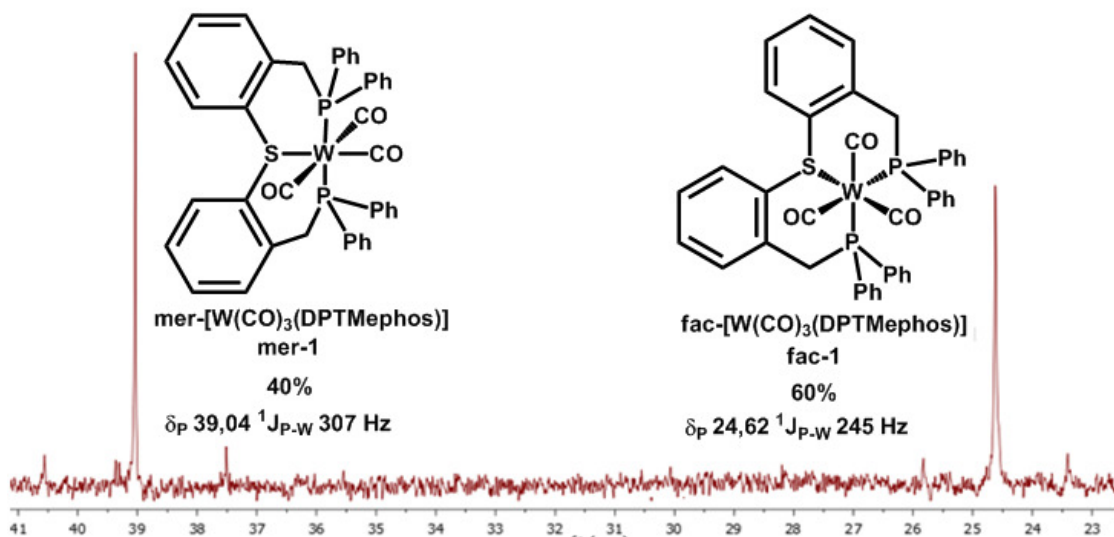


Fig. 3.2.2.2 RMN ³¹P{¹H} de la mescla de isòmers **mer-1** : **fac-1** en CDCl₃

3.3.1 Estudi dels complexos de molibdè-carbonil amb la DPTMephos.

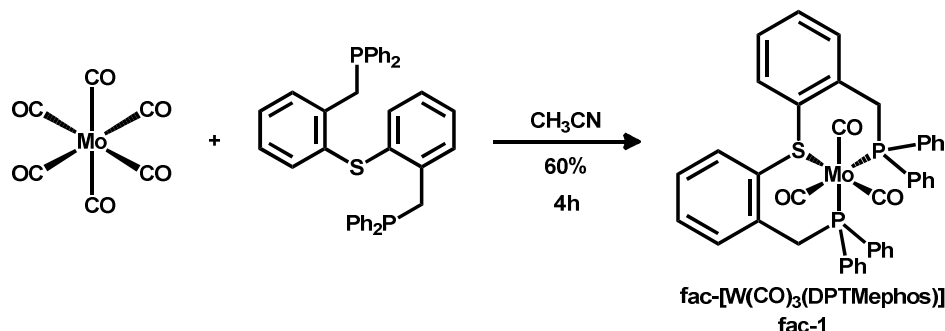


Fig. 3.3.1.1 Reacció de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ amb DPTMephos i productes

Es fa reaccionar $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ i DPTMephos en CH_3CN a reflux (82°C) durant 4 hores. Cal veure que no fa falta tant temps de reacció ni una temperatura tant alta com el cas del tungstè, ja que el $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ és molt més reactiu i perd més fàcilment els carbonils. S'obté un producte groc amb un rendiment del 60%. Mitjançant les tècniques espectroscòpiques de IR i de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ es determina que tenim només un isòmer. A l'espectre de fòsfor hi ha un singlet a δ_{P} 34,87 (Fig. 3.3.1.3). A l'espectre IR hi ha tres senyals a la zona de carbonils, 1934, 1843 i 1815 cm^{-1} (Fig. 3.3.1.4). Aquestes dades suggereixen una estequiometria $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DPTMephos})]$.

Després d'haver realitzat l'estudi dels complexos de tungstè ($\text{fac-}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{DPTMephos})]$ (δ_{P} 24,62)) i sabent que al ascendir en un grup, el desplaçament químic del fòsfor per a un mateix lligand té que augmentar, caldrà esperar valors més alts de δ_{P} per als complexos de molibdè²³. Mitjançant les tres senyals de carbonil a l'IR, es pot determinar que els carbonils es troben en una disposició facial, ja que segons la bibliografia¹⁴ els espectres IR dels complexos que posseeixen els carbonils distribuïts de forma facial, hauran de presentar 3 senyals al IR, mentre que els complexos que presenten els carbonils de forma meridional hauran de presentar 2 senyals al IR. Per aquest dos fets, es pot suposar que el complex obtingut ha de tindre els substituents carbonil distribuïts en forma facial i llavors aquest forcen a que **L1** estigui també de

forma facial. El producte obtingut es proposa que sigui el fac-[Mo(CO)₃(DPTMephos)] (Fig. 3.3.1.2).

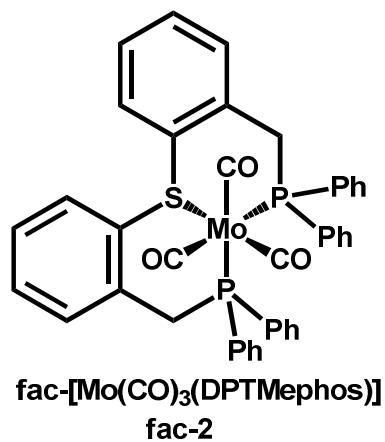


Fig. 3.3.1.2 Estructura del fac-[Mo(CO)₃(DPTMephos)]

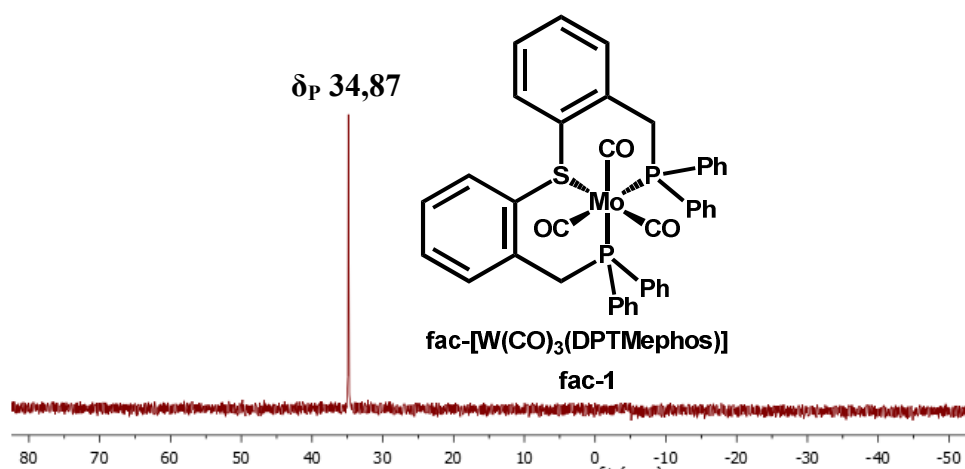


Fig. 3.3.1.3 RMN ³¹P{¹H} de fac-2, CDCl₃, t.a.

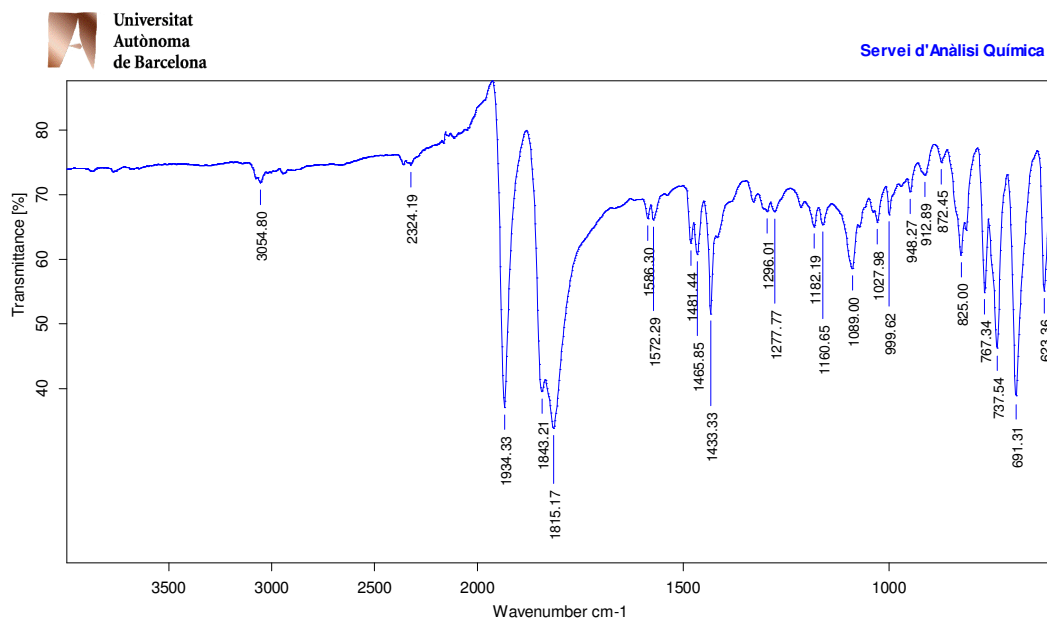


Fig. 3.3.1.4 IR de $\text{fac-}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DPTMephos})]$.

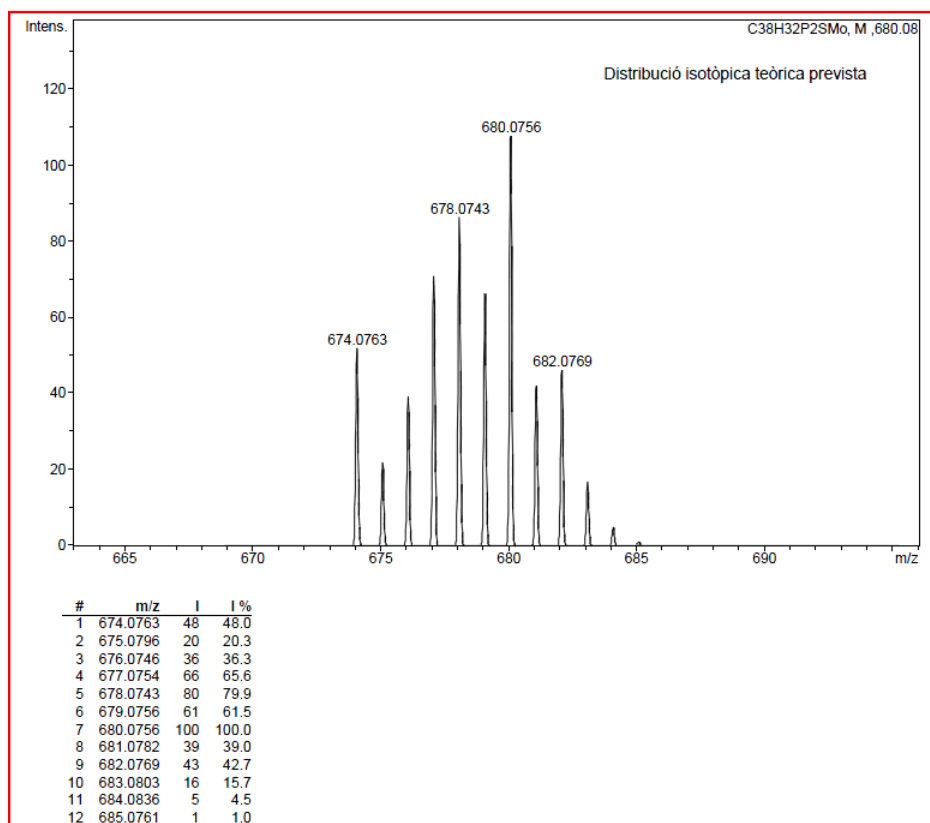


Fig. 3.3.1.5. ESI^+ HRMS calculat per **fac-2**.

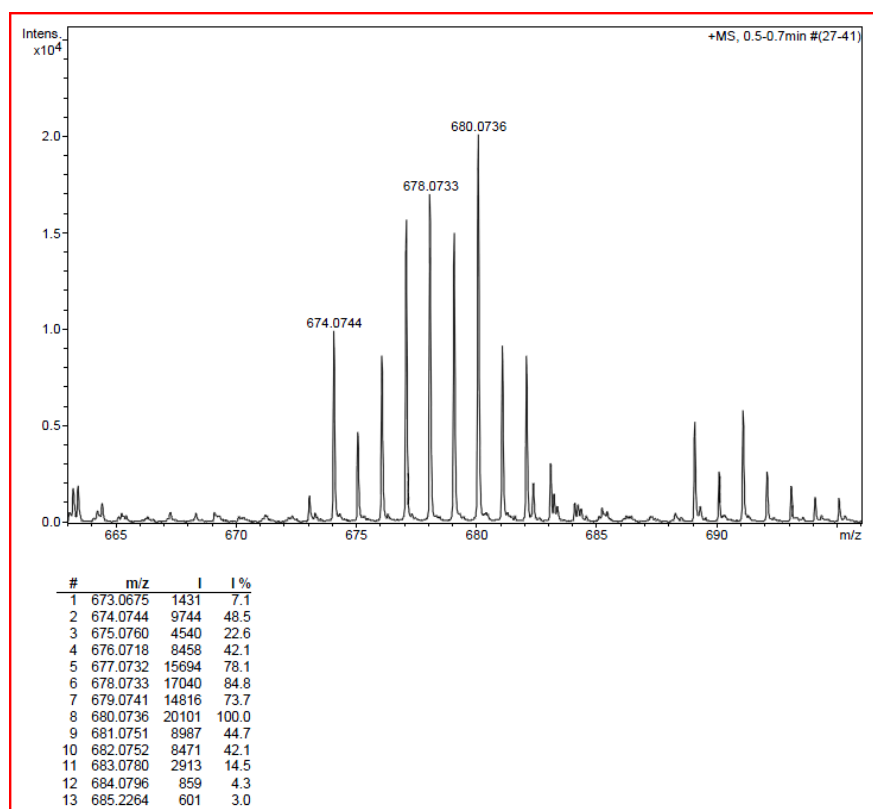


Fig. 3.3.1.6. ESI⁺ HRMS experimental per **fac-2**.

3.3.2 Estudi d' isomerització del fac-[Mo(CO)₃(DPTMephos)] al mer-[Mo(CO)₃(DPTMephos)] en CH₂Cl₂.

Un cop estudiat els complexos de tungstè, veient que aquest donava dos isòmers, **fac-1** i **mer-1**, produint-se una isomerització entre ells es va plantejar si es podien observar fenòmens semblants en el complex fac-[Mo(CO)₃(DPTMephos)]. Tenint en compte les condicions de reacció, es podia haver format primer el producte cinèticament més estable i posteriorment evolucionar al producte termodinàmicament més estable. Per aquesta raó es va decidir fer un estudi i determinar si l'isòmer facial era el producte termodinàmicament estable o per contra evolucionaria al complex meridional.

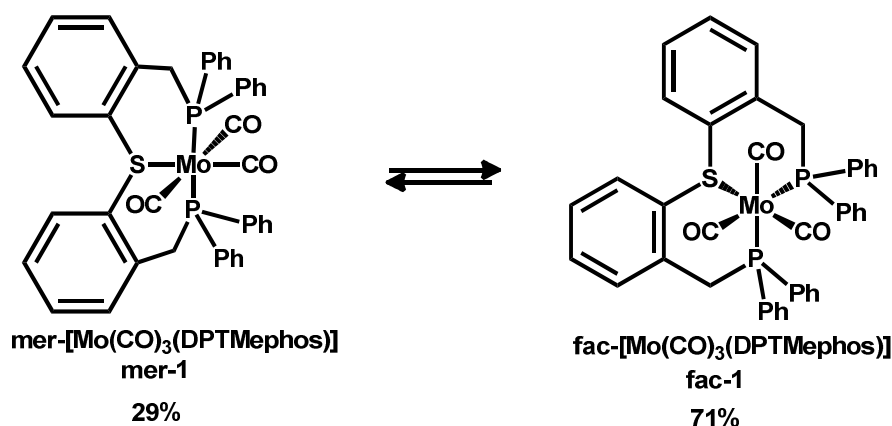


Fig. 3.3.2.2 Equilibri d'isomerització **mer-2** i **fac-2** a temperatura ambient.

Es dissol el fac-[Mo(CO)₃DPTMephos] en CH₂Cl₂. Es va deixar la dissolució amb agitació i sota nitrogen perquè evolucionés per si sola al llarg del temps. La solució passà de color groc a verd al llarg de 48h.

Un cop passades les 48h, s'enregistra un espectre de RMN ³¹P{¹H} on es determina que tenim una mescla d'isòmers, ja que s'observa un nou singlet a δ_p 56,99. Es determina una relació d'àrees 1 (**mer-2**) : 2,5 (**fac-2**), és a dir, s'ha format aproximadament un 29% de l'isòmer meridional (Fig. 3.3.2.3).

El valor obtingut de δ_p 56,99 per al complex mer-[Mo(CO)₃DPTMephos], encaixa amb els que diu la bibliografia²³, esperant valors més elevats de δ_p per als complexos de molibdè.

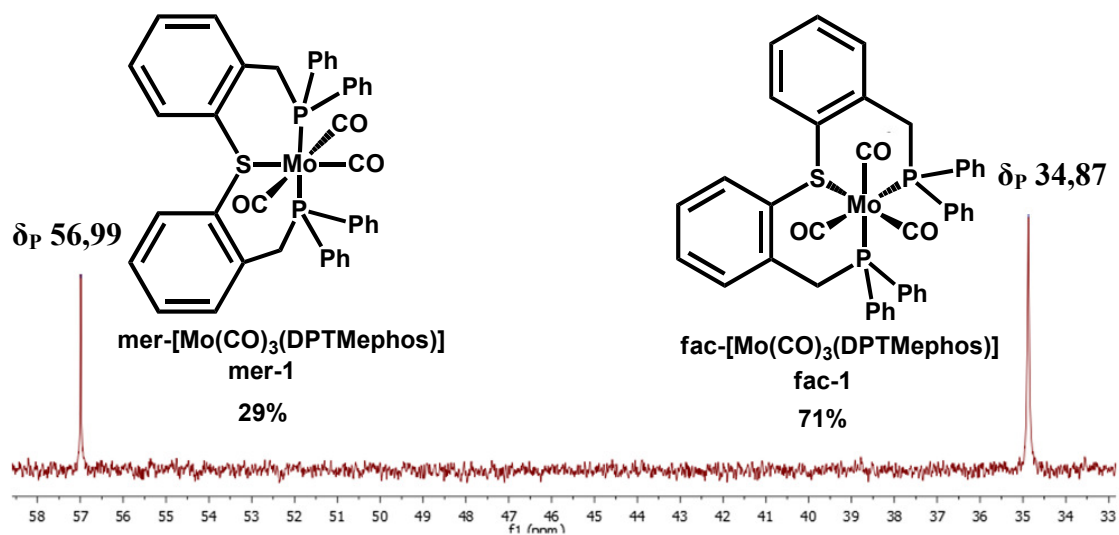


Fig. 3.3.2.3 Mescla d'isòmers **mer-2** i **fac-2**, CDCl_3 , t.a.

3.4. Estudi a temperatura variable de l'espectre de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complex fac-[Mo(CO)₃(DPTMephos)].

L'espectre de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complex fac-[Mo(CO)₃(DPTMephos)] mostra un singlet a δ_{P} 34,87 en CDCl₃ a 273K. L'observació d'un sol senyal a 273K es pot interpretar de dues maneres: existeixen dos fòsfors equivalents a l'estructura, o bé, hi ha un bescanvi dinàmic, és a dir, l'estructura té dos fòsfors diferents que esdevenen equivalents per l'efecte de la temperatura. La segona situació es pot donar degut a l'existència de dos anells quelats de 6 baules fusionats i a causa de la coordinació del sofre que adopta una geometria piramidal (Fig. 3.4.1).

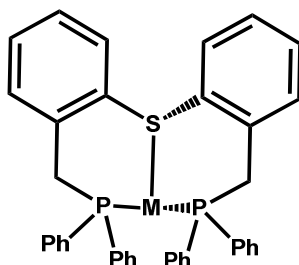


Fig. 3.4.1 Les conformacions dels anells quelats poden donar entorns diferents als fòsfors.

La figura 3.4.2 mostra l'espectre de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a partir de 273K fins a 200K. A 273K l'espectre es un singlet estret corresponent al fac-[Mo(CO)₃(DPTMephos)], es poden apreciar alguns pics petits que corresponen a petites quantitats d'òxid de fosfina. A l'inici de l'experiment de RMN no s'aprecia la presència de l'isòmer mer-[Mo(CO)₃(DPTMephos)]. En baixar la temperatura (263, 253 i 243K) s'observa un eixamplament progressiu de les bandes, que indica que el procés dinàmic es fa més i més lent. S'arriba al punt de coalescència entre 233 i 223K. A temperatures per sota de 223K, s'observa l'emergència de dues senyals a δ_{P} 38,11 i 31,00, centrades al valor inicial δ_{P} 34,87, que corresponien al límit de baixa temperatura de l'espectre. A 200K els senyals dels fòsfors diferents químicament però que integren igual, mostren senyals encara prou amples, es previsible que a temperatures més baixes els senyals es facin més estrets i que mostrin acoblament P-P. Això no ha estat observat a causa de la dificultat experimental per accedir a temperatures més baixes.

A l'espectre de baixa temperatura es pot observar també, una sèrie de pics poc intensos que corresponen a impureses d'òxid de fosfina (formades dins el tub de RMN) o els seus complexos de molibdè. Es interessant observar a δ_P aproximat a 57 el senyal corresponent a l'isòmer mer-[Mo(CO)₃(DPTMephos)], una ressonància molt ampla, la qual cosa implica que el procés dinàmic que afecta el lligand en posició meridional és encara ràpid a aquesta temperatura tan baixa.

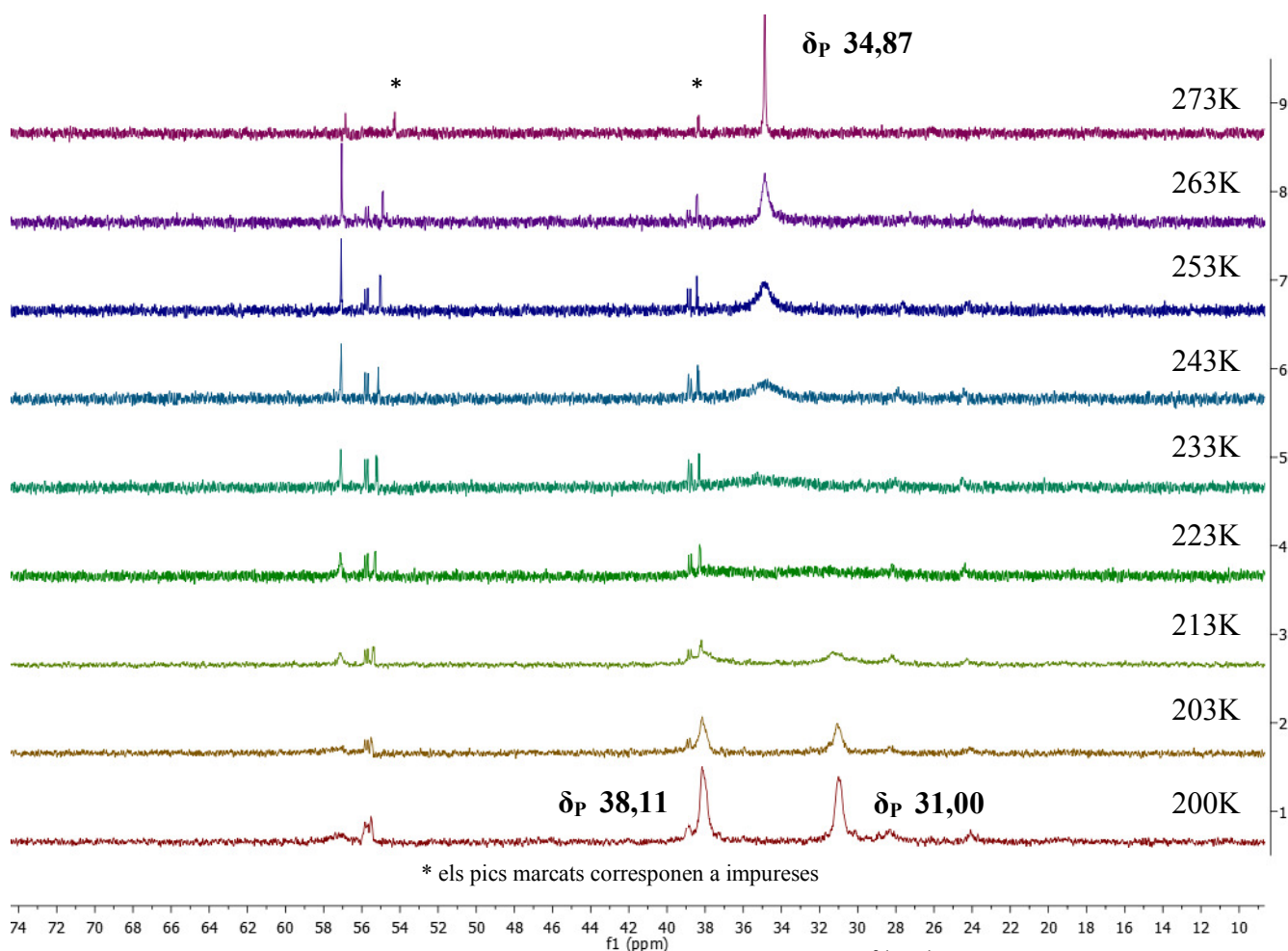


Fig. 3.4.2 Sèrie d'espectres enregistrats de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $\text{CDCl}_3 / \text{Et}_2\text{O}$ del $\text{fac-}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DPTMephos})]$ a temperatura variable.

3.5. Comparativa de les conformacions dels isòmers mer/fac de molibdè.

L'estudi de l'espectre de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperatura variable indica que els complexos $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DPTMephos})]$ estan sotmesos a un equilibri conformacional, que a baixa temperatura es pot congelar i fa que els fòsfors equivalents al lligand lliure esdevinguin diferents al complex, la qual cosa ha quedat molt clara per l'isòmer facial. En aquesta secció es fa una proposta per explicar aquest equilibri conformacional.

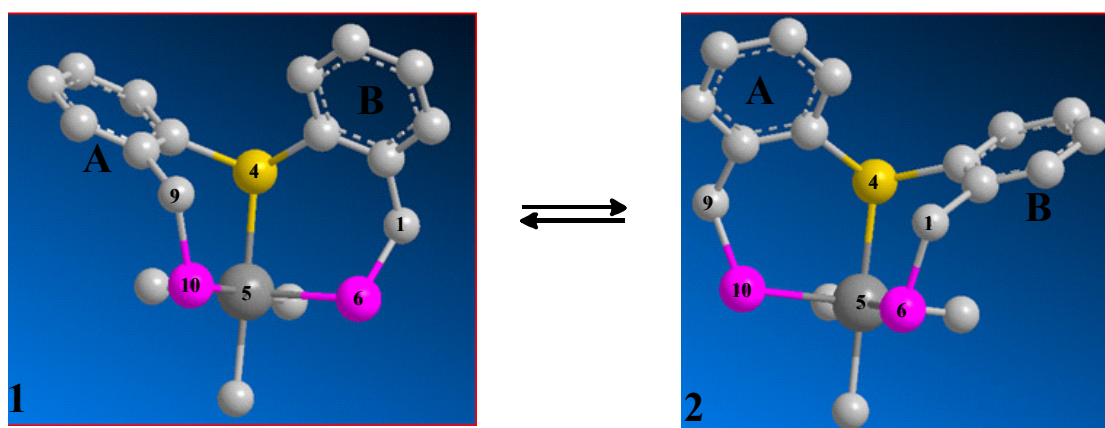


Fig. 3.5.1 Equilibris conformationals del **fac-2**.

Per determinar les conformacions més estables es va fer servir el programa ChemBioDraw 3D²⁴ fent servir el procés de minimització d'energies per trobar les conformacions de menor energia. Es varen eliminar els dos grups fenils de cada fosfina per poder observar millor les conformacions dels 2 anells de 6 baules del complex.

Al analitzar les dues conformacions (Fig. 3.5.1), podem veure com l'anell aril **A** en la imatge **1** canvia la seva orientació espacial en la imatge **2**. Tant mateix es pot veure que per el grup aril **B** passa el mateix en anar de **1** a **2**. Degut a aquests canvis es pot veure que els cicles de sis àtoms prenen dos conformacions diferents i això torna els dos fòsfors químicament no equivalents. En **1** es determina que els àtoms 4,5,10 i 9 es troben continguts en un pla, mentre que 4,5,6,1 no. En canvi, en **2**, passa el cas contrari, 4,5,10 i 9 no es trobaven continguts en un pla, però 4,5,6,1 sí. A temperatura ambient, la conversió entre 1 i 2 és massa ràpida per l'escala de temps, aleshores s'enregistra un

valor promig de les dues conformacions. Al baixar la temperatura fins a 200K la cinètica conformacional es veu aturada i es poden diferenciar els fòsfors.

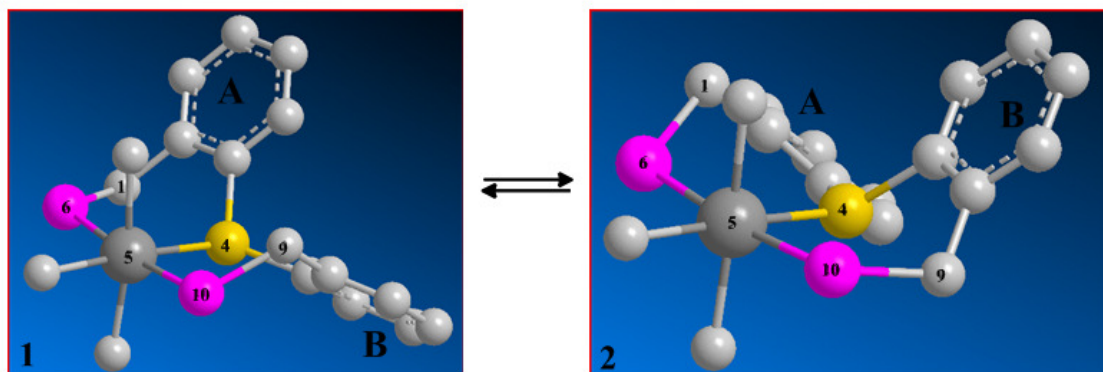


Fig. 3.5.2 Equilibris conformacionals del **mer-2**.

Al analitzar les dues conformacions (Fig. 3.5.2), podem veure com el grup aril **A** en la imatge **1** canvia la seva distribució espacial en la imatge **2**. Tant mateix es pot veure que per el grup aril **B** passa el mateix en anar de **1** a **2**. Degut a aquests canvis es pot determinar que els cicles de sis àtoms prenen dos conformacions diferents i això torna els dos fòsfors químicament diferents. En **1** es determina que els àtoms 4,5,6,1 es troben continguts en un pla, mentre que 4,5,10 i 9 no. En canvi, en **2**, passa el cas contrari, 4,5,10 i 9 si es troben continguts en un pla, però 4,5,6,1 no. Al baixar la temperatura fins a 200K la cinètica conformacional es va veure ralentitzada i es va poder arribar a la temperatura de coalescència. Al no poder treballar a temperatures més baixes, no es va poder aturar l'equilibri conformacional i tornar els fòsfors químicament diferents. Si s'hagués pogut treballar a temperatures mes baixes s'hagués esperat l'aparició de dos singlets a δ_P diferents equidistants al singlet de **mer-2** i poder apreciar els acoblaments P-P.

Amb les dades obtingudes es va poder fer una comparativa entre els isòmers facials i meridionals. Com es va poder observar en les representacions de les diferents conformacions (Fig. 3.5.1 i Fig. 3.5.2), en l'isòmer facial, **L1** es troba d'una forma més plegada sobre el metall (P - Mo - P de 93,1°), degut a aquest fet es pot proposar que la conversió dels anells requereixi d'una major energia, fet que s'explica per la

temperatura de coalescència de 223K, mentre que per l'isòmer **mer-2**, al trobar-se **L1** d'una forma més oberta (P - Mo - P de 173,4°) sense tants impediments estèrics, l'energia de conversió dels anells ha de ser menor, fet que s'explica per el descens de la temperatura de coalescència a 200K.

3.6. Estudi de la sulfuració de la DPTMephos per obtenir la DPTMephos-S i la DPTMephos-S₂.

La reacció de les fosfines amb sofre és una reacció típica que permet obtenir nous lligands hemil·làbils i caracteritzar espectroscòpicament les difosfines, segons el perfil de reacció del lligand amb defecte de sofre (Fig. 3.6.1).

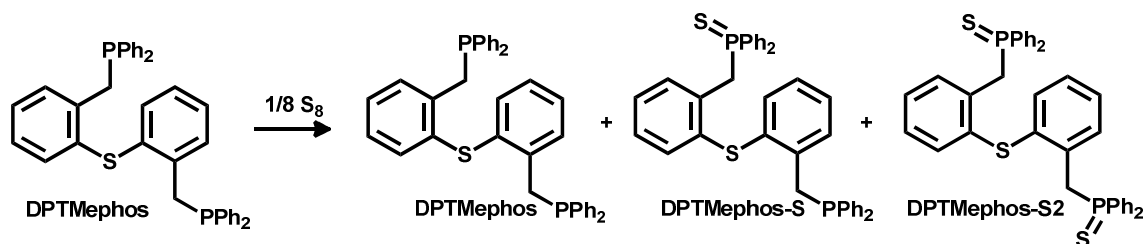


Fig. 3.6.1 Reacció de la DPTMephos amb S₈.

Es fa reaccionar (Fig. 3.6.1) la DPTMephos amb S₈ en una relació estequiomètrica de 1(DPTMephos) : 1/8(S₈) per obtenir una mescla. Es va enregistrar un espectre de RMN ³¹P{¹H}.

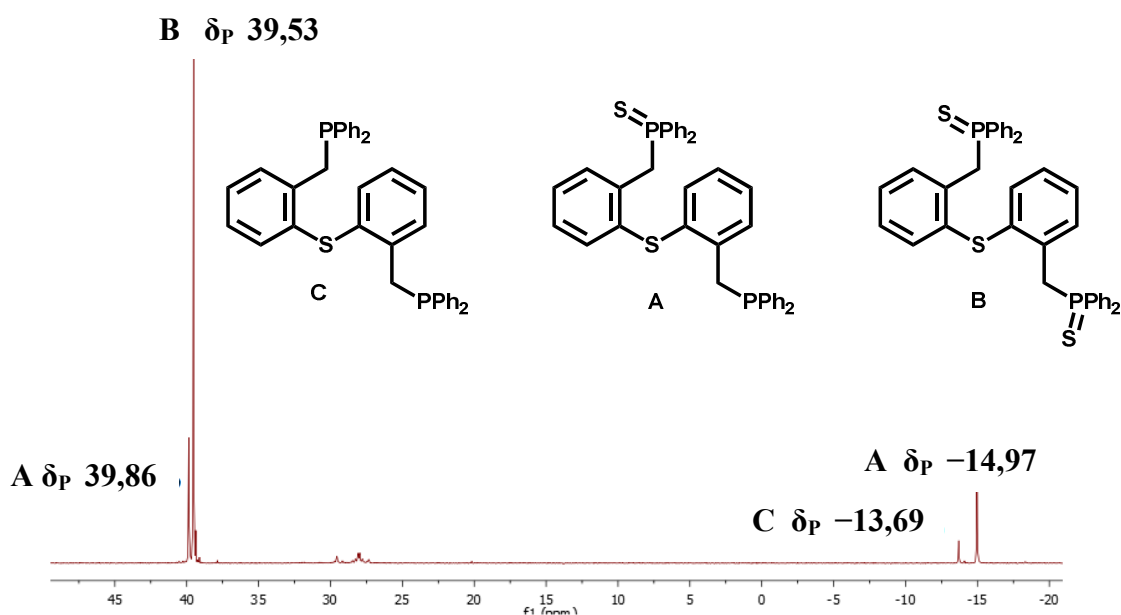


Fig. 3.6.2 RMN ³¹P{¹H} de la mescla de fosfines, CDCl₃, t.a.

Tot seguit es realitza la reacció de la DPTMephos amb S_8 en una relació estequiomètrica de 1:1/4 per assegurar una completa sulfuració de la fosfina i obtenir un sol producte, facilitant així la posterior assignació dels senyals característics.

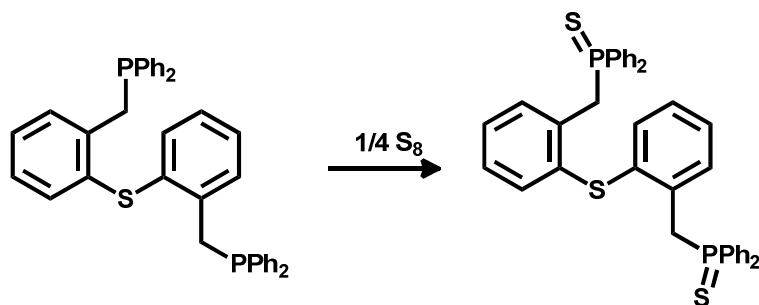


Fig. 3.6.3 Reacció de la DPTMephos amb S_8 .

Finalitzada la reacció s'aïlla un sol producte i s'enregistra el seu espectre de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

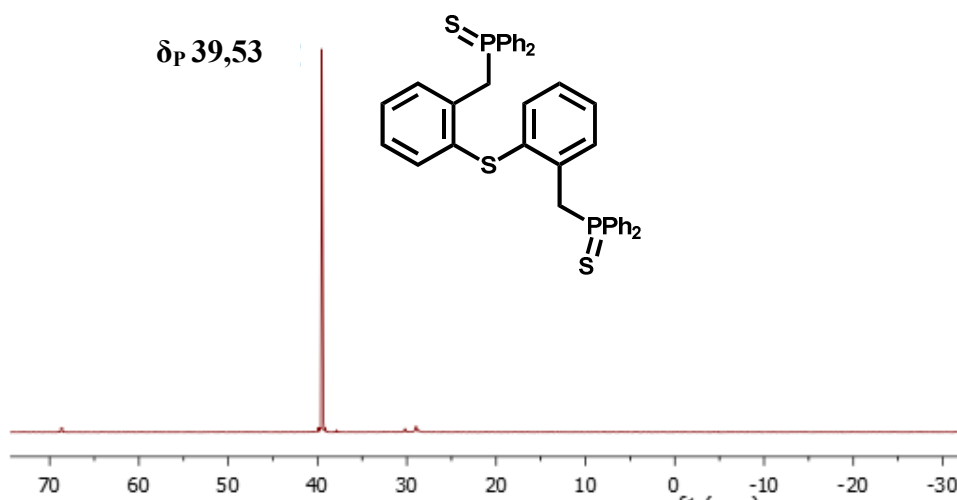


Fig. 3.6.4 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la DPTMephos- S_2 , CDCl_3 , t.a.

Un cop realitzats tots els espectres ja es pot assignar els senyals a cada compost.

Lligand	δ_P	$\delta_{P=S}$
DPTMephos (L1)	-13,69	-
DPTMephos- S (L1S)	-14,96	39,86
DPTMephos- S_2 (L1S2)	-	39,53

Fig. 3.6.5. Taula de senyals de les fosfines **L1**, **L1S** i **L1S2**

4. CONCLUSIONS.

Un cop realitzat el treball es va poder arribar a les següents conclusions:

- S'ha incrementat el rendiment global en la síntesi de la disfosfina del 30% al 36%.
- En la síntesi de **S1** s'ha aconseguit per un costat augmentar el rendiment un 8% gracies a l'augment tant del temps de litiació com de formilació a 48h. Tanmateix s'ha aconseguit evitar el procés de purificació cromatogràfica mitjançant una recristal·lització en èter fred.
- En el procés de síntesi de **S2** s'ha determinat que la relació òptima de **S1**:NaBH₄ és de 1:4 per obtenir rendiments del 96%. Tanmateix s'ha determinat que la mescla s'havia de tractar amb una major quantitat de NaOH durant 24h per poder obtenir **S2** sense impureses de B(OH)₃.
- En el procés de síntesi de **L1** es va haver de desenvolupar de nou tot el procés d'aïllament ja que al seguir el procés descrit es descartava la fracció que contenia **L1**.
- Mitjançant la sulfuració de **L1** s'han sintetitzat i caracteritzat per RMN ³¹P{¹H} els lligands DPTMEphos-S i DPTMEphos-S₂.
- S'han sintetitzat i caracteritzat per RMN ³¹P{¹H}, IR i HRMS els complexos de la DPTMEphos amb [W(CO)₆] i [Mo(CO)₆], **mer-1**, **fac-1**, **mer-2** i **fac-2**, obtenint per un costat mescles per els isòmers de tungstè i per l'altre costat obtenint primer el facial per el molibdè i després isomeritzant-lo al complex meridional.
- S'han realitzat les isomeritzacions dels complexos DPTMEphos amb tungstè i molibdè i s'han determinat aproximadament les proporcions de cada isòmer en equilibri.
- S'ha realitzat un estudi de RMN ³¹P{¹H} a temperatura variable de la **fac-2**, determinant la temperatura de coalescència a 223K i determinant que a 200K la **fac-2** presenta dos singlets a δ_P 38,11 i δ_P 31,00. Tanmateix deguts al procés d'isomerització de **fac-2** a **mer-2**, es va poder determinar que la temperatura de coalescència per a **mer-2** era de 200K aproximadament.
- Mitjançant l'estudi conformacional i l'estudi a temperatura variable, s'ha pogut arribar a la conclusió que la energia d'intercanvi conformacional per **fac-X** ha de ser més gran que per **mer-X**.

5. EXPERIMENTAL.

5.1 Procediments generals i caracterització de productes.

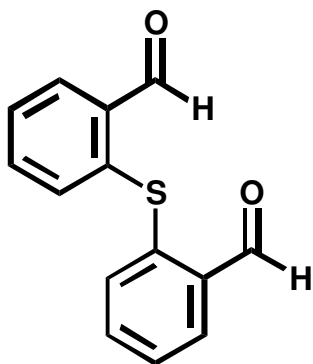
Tots els processos rutinaris incloent les reaccions com la purificació dels solvents es va dur a terme sota una atmosfera inert (N_2 /buit). Els solvents destinats als processos sensitius a l'aire van ser assecats, destil·lats sobre els reactius necessaris i desgasats en el moment de fer-se servir. Toluè, THF, hexà i èter dietílic van ser destil·lats sobre sodi i benzofenona, CH_2Cl_2 i MeOH van ser destil·lat sobre CaH_2 . Tots els reactius varen ser adquirits a proveïdors comercials o preparats segons els mètodes establerts. Tots els reactius van ser verificats sempre que fos necessari.

5.2 Espectroscòpia de RMN, IR i High Resolution Mass Spectroscopy – Electrospray Ionization (HRMS-ESI⁺).

El progrés de les reaccions va ser seguit per RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ i $^{31}P\{^1H\}$. Els productes finals es van caracteritzar mitjançant les tècniques espectroscòpiques que es cregueren necessàries: RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ i $^{31}P\{^1H\}$. Els desplaçaments químics estan representats en l'escala δ . Els RMN de 1H i $^{13}C\{^1H\}$ estan referenciats respecte el TMS, els RMN de $^{31}P\{^1H\}$ estan referenciats a un estàndard extern de H_3PO_4 al 85%. Els espectres van ser enregistrats a 250 Hz i 400 MHz fent servir una Bruker DPX-250-Auto i una Bruker AV400 respectivament al Servei de Ressonància Magnètica Nuclear (SeRMN), UAB. La caracterització dels complexos a través d'espectroscòpia de IR es va dur a terme en un Bruker TENSOR27 fent servir el mètode ATR al Servei d'Anàlisi Químic (SAQ), UAB.

Els HRMS es van realitzar al SAQ, UAB fent servir un espectròmetre micrOTOF-Q equipat amb un sistema ESI⁺ en sistema positiu de ió. La determinació va ser a càrrec de la Dra. M^a Jesús Ibarz Esteva.

5.2.1 Synthesis of 2,2'-thiodibenzaldehyde (S1).

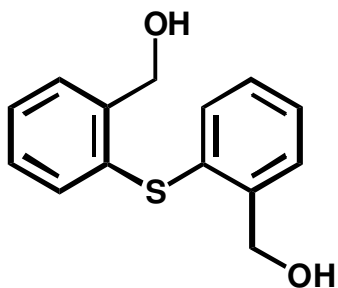


A solution of *n*-BuLi 48ml (2.5 M in hexane, 120 mmol, Aldrich) was added drop wise over a solution of phenyl sulfide 8 ml (8.8g, 47.2 mmol, Acros), *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine 18 ml (120 mmol, distilled over KOH) and dry hexane (120ml) in a side arm flask under N₂ at 0 °C. The orange mixture was allowed to warm up and stirred at rt. for 48 h. The beige suspension formed was cooled down to -78 °C (acetone / liq. N₂ slush bath) and *N,N*-dimethylformamide (18.6 ml, 240 mmol, distilled over CaH₂, Aldrich) was added drop wise. The mixture was allowed to warm up and stirred at rt. for 48 h. The solvent was evaporated at reduced pressure. The resulting residue was treated with a degassed aqueous solution of HCl_(aq) 50 ml (5%, pH≈11) and extracted with CH₂Cl₂ (2 x 20 ml). The organic layer was washed with degassed solution of HCl_(aq) 1M (3 x 50 ml), separated, dried with Na₂SO₄ and filtered. The solvent was evaporated under reduced pressure to give an orange oil that was treated with 20ml of dry Et₂O with stirring for 15 min. The suspension was cooled down to 0°C without stirring for 15 min and then was filtered. The formed solid was treated under vacuum to remove Et₂O. A yellow solid was obtained; Yield: 7.67g (67%).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃, 298K): δ 7.16 (1H, d), 7.19 (1H, d), 7.48 (4H, q), 7.95 (1H, d), δ 7.98 (1H, d), 10.37 (s, 2H).

¹³C{¹H} NMR (63 MHz, CDCl₃ 298K): δ 128.06, 131.96, 132.73, 134.82, 191.69.

5.2.2 Synthesis of 2,2'-thiobis(2,1-phenylene)dimethanol.

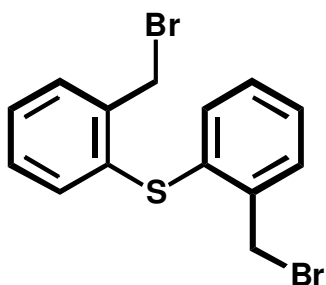


A side arm flask was charged with 2,2'-thiodibenzaldehyde (3.6 g, 14.62 mmol), NaBH₄ (2.32 g, 61.6 mmol) and EtOH (100 ml) at 0°C. The solution was allowed to warm up and stirred at r.t. for 36 h. The mixture was cooled down to 0°C, treated with a degassed solution of NaOH_(aq) 3.75M (100ml, degassed) and extracted with dry Et₂O (100 ml). The organic layer was washed with degassed water (2 x 50 ml), separated, dried with Na₂SO₄ and filtered. The solvent was evaporated under reduced pressure to give a white solid. Yield 3.52 g (96%).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃, 298K): δ 4.77 (4H, s), 7.14-7.33 (6H, m), 7.53 (2H, m).

¹³C{¹H} NMR (63 MHz, CDCl₃, 298K): δ 63.69, 128.04, 128.79, 128.89, 132.36, 133.41, 141.34.

5.2.3 Synthesis of bis(2-(bromomethyl)phenyl)sulfane(S3).

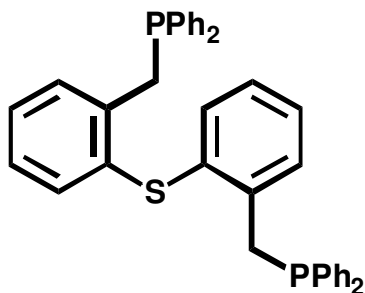


Phosphorous (III) bromide (4.3 ml, 45.8 mmol) was added drop wise (1 drop per second) over a solution of 2,2'-thiobis(2,1-phenylene)dimethanol (3.52 g, 14.29mmol) and dry toluene (130 ml) in a side arm flask under N₂ at 0°C. The white suspension was allowed to warm up and stirred 24 h at r.t. The mixture was cooled down to 0° C, treated with a degassed solution of NaOH_(aq) 1M (65ml) for 24h and extracted with dry ether (30 ml). The organic layer was washed with degassed water (2 x 20 ml), separated, dried with Na₂SO₄ and filtered. The solvent was evaporated to afford a yellow solid, which was washed with 10 ml dry Et₂O at 0°C. The solid was dried under vacuum to obtain a yellow solid, yield: 4.5g (85%).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃, 298K): δ 4.72 (4H, s), 7.18 (2H, d), 7.21 (2H, q), 7.24 (2H,q), 7.46 (2H, d).

¹³C{¹H} NMR (63 MHz, CDCl₃, 298K): δ 31.8, 128.2, 129.7, 131.2, 133.1, 135.2, 138.5.

5.2.4 Synthesis of bis(2-((diphenylphosphino)methyl)phenyl)sulfane (L1).



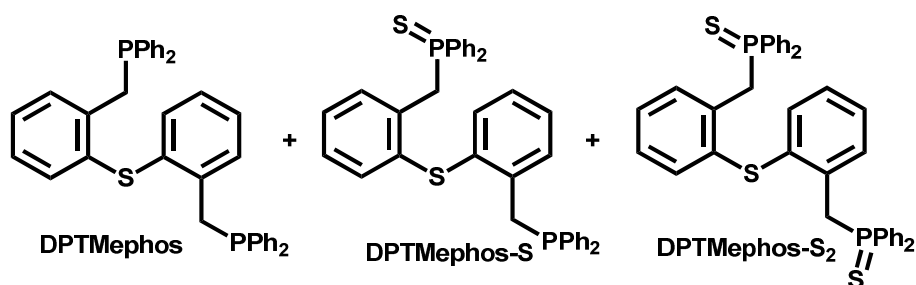
Bis(2-(bromomethyl)phenyl)sulfide (1.2 g, 3.23 mmol) was dissolved in dry THF (20ml). This solution was added drop wise (1 drop per second) over a potassium diphenylphosphide (0.5 M in THF, 20 ml, 10 mmol, Aldrich) solution with vigorous stirring at -78°C (acetone / liq. N_2 slush bath). The mixture was stirred at -78°C for 3 h. The orange mixture was allowed to warm up to r.t. and stirred for 24 h. The solution was cooled down to 0°C , and $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 2M (10ml) was subsequently added to observe the formation and redissolution of a white suspension and losing its orange color. Solvent was removed at low pressure using a line. The white oil was treated with dry CH_2Cl_2 (20ml) and then a degassed saturated solution of NH_4Cl at 0°C (20ml) was added. A syringe was used to remove the aqueous phase. The organic phase was treated with HCl 2M (2 x 10 ml). A syringe was used to remove the acidic phase each time. The solvent was removed using a line with vacuum to afford a white oil. White oil was treated with a solution of degassed and dried MeOH (2 x 20ml, distilled over CaH_2) at reflux temperature (65°C), removing the solvent with a canula each time. A white solid was obtained. The solid was treated at low pressure using a line to obtain a white solid. Yield: 1.25g (66%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 298K): δ -13.69 (s).

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3 , 298K): δ 3.71 (4H, s), 6.93-7.43 (28H Ar, m).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (63 MHz, CDCl_3 , 298K): δ 33.97 (d), 127.15, 127.24, 128.45 128.56, 129.07, 130.59, 130.73, 132.35, 133.14, 133.43.

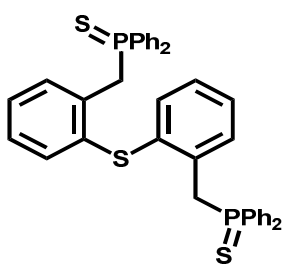
5.2.5 Reaction of DPTMephos with sulfur.



A side arm flask was charged with (2-(((diphenylphosphino)methyl)phenyl)sulfane, DPTMephos, (100 mg, 0,172 mmol), S₈ (6 mg, 0,187 mmol) and dry and degassed CH₂Cl₂ (20ml) under N₂. The solution was stirred for 24h at r.t. The solvent was removed at low pressure to obtain a white solid with a mass of 105 mg (99%), a mixture of DPTMephos, DPTMephos-S and DPTMephos-S₂. Mixture was analyzed using ³¹P{¹H} NMR to verify the mixture of three compounds.

³¹P{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 298K): δ_{P=S} 39,52 (s, DPTMephos-S₂), δ_{P=S} 39,86 (s, DPTMephos-S), δ_P -13,69 (s, DPTMephos), δ_P -14,96 (s, DPTMephos-S).

5.2.6. Synthesis of DPTMephos-S₂.

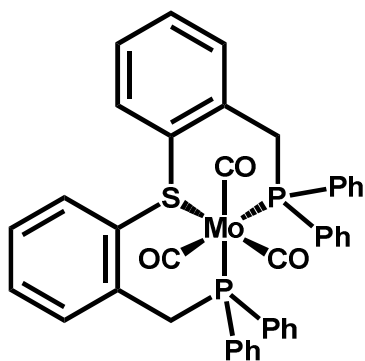


A side arm flask was charged with DPTMephos (100 mg, 0,172 mmol), S₈ (12 mg, 0,374 mmol) and dry and degassed CH₂Cl₂ (20ml) under N₂. The solution was stirred for 24h at r.t. The solvent was removed at low pressure to obtain a white solid. Yield: 110 mg (99%).

³¹P{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 298K): δ_{P=S} 39,52 (s).

5.3 Synthesis of complexes.

5.3.1 Synthesis of fac-[Mo(CO)₃(DPTMephos)].



fac-[Mo(CO)₃(DPTMephos)]
fac-2

A 50 ml side arm flask was charged with [Mo(CO)₆] (49,37mg, 0,187 mmol), bis(2-(diphenylphosphino)methyl)phenyl)sulfane (120mg, 0,206mmol) and dry and degassed CH₃CN (15 ml). The solution was brought to reflux for 3h. The solution becomes yellow. The solution was brought to r.t. and solvent was removed at low pressure. A yellow solid was obtained. The solid was washed with dry and degassed Et₂O/CH₂Cl₂ (6:1) (7 ml). The solvent was removed using a cannula. The solid was dried under vacuum. Yield: 85,5 mg (60%).

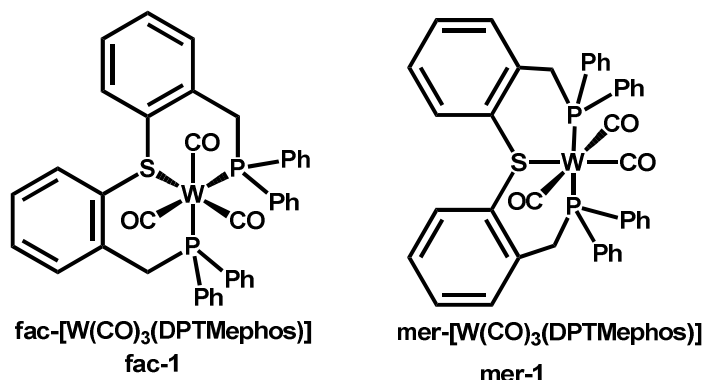
³¹P{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 298K): δ 34.87 (s)

5.3.2 Isomerization of fac-[Mo(CO)₃(DPTMephos)].

A 50 ml side arm flask was charged with 25 mg of fac-[Mo(CO)₃(DPTMephos)] and 5 ml of CH₂Cl₂. The yellow solution was stirred for 48h losing its yellow colour and becoming green. The solvent was removed under vacuum. A green solid product was obtained. Yield: 24 mg (99%) of a mixture of mer-[Mo(CO)₃(DPTMephos)] (29%)(**mer-2**) and fac-[Mo(CO)₃(DPTMephos)] (71%)(**fac-2**).

³¹P{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 298K: δ 56,99 (s, **mer-2**, area 29%), δ 34,87 (s, **fac-2**, area 71%).

5.3.3 Synthesis of mer/fac-[W(CO)₃(DPTMephos)] mixture.



A 50 ml side arm flask was charged with [W(CO)₆] (65,81 mg, 0,187 mmol), bis(2-(diphenylphosphino)methyl)phenyl)sulfane (120 mg, 0,206 mmol) and dry and degassed n-decane (15 ml). The solution was brought to reflux for 6h. The solution became brown. The solution was brought to r.t. and solvent was removed at low pressure. A brown solid was obtained. The solid was washed with dry and degassed Et₂O/CH₂Cl₂ (6:1) (7 ml). The solvent was removed using a cannula. The solid was dried under vacuum. A mixture of **mer-1** and **fac-1** was obtained. Yield: 85,5 mg (59%).

³¹P{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 298K): δ 39,04 (s, ¹J_{P-W} = 307 Hz, **mer-1**, area 29%), δ 24,62 (s, ¹J_{P-W} = 245 Hz, **fac-1**, area 71%).

5.3.4 Isomerization of mer/fac-[W(CO)₃(DPTMephos)] mixture.

A 50 ml side arm flask was charged with 25 mg of a mixture of **fac-1** and **mer-1** and 5 ml of CH₂Cl₂. The brown solution was stirred for 48h. Solvent was removed under vacuum. A brown product was obtained. Yield: 24 mg (99%) of a mixture of mer-[W(CO)₃(DPTMephos)] (29%)(**mer-1**) and fac-[W(CO)₃(DPTMephos)] (71%)(**fac-1**).

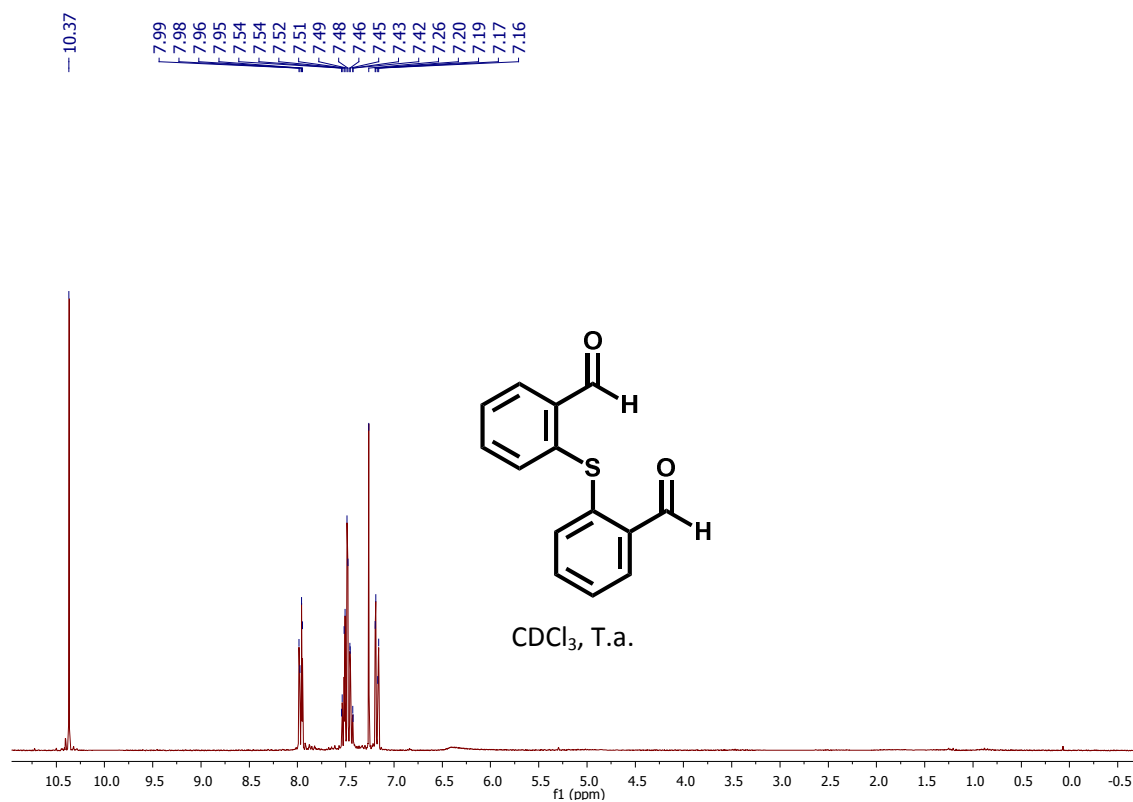
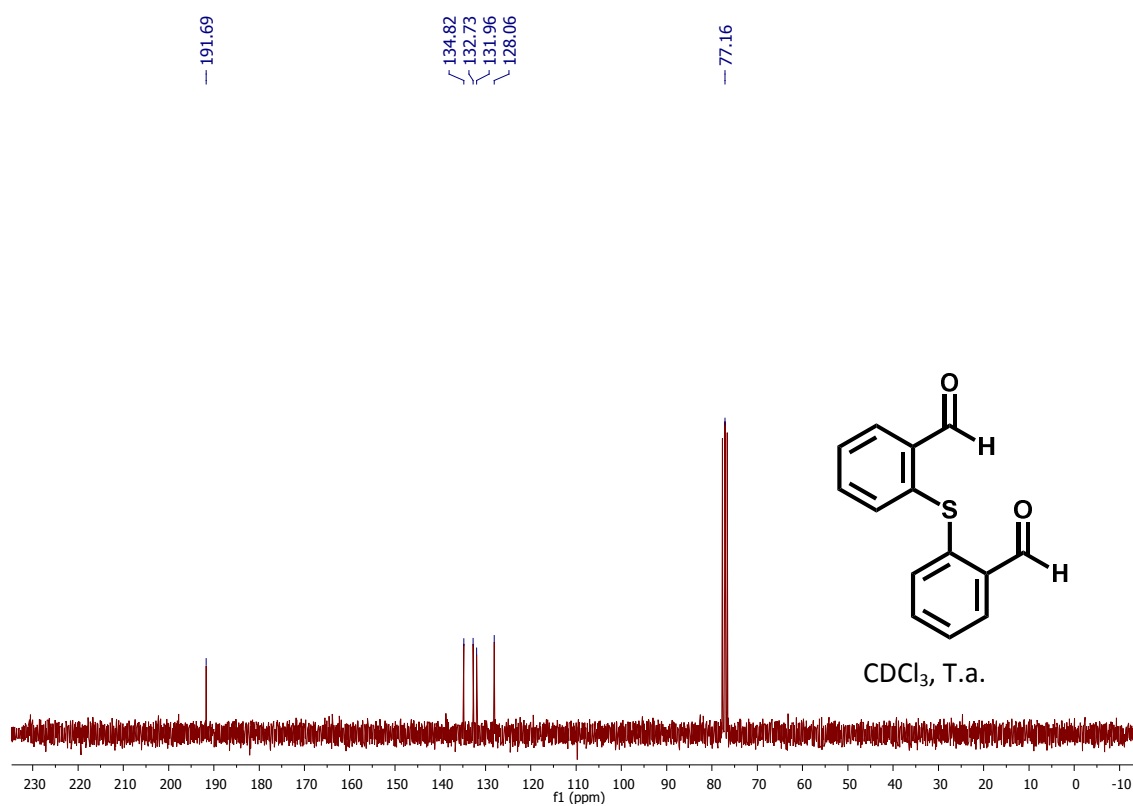
³¹P{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 298K: δ 39,04 (s, ¹J_{P-W} = 307 Hz, **mer-1**, area 40%), δ 24,62 (s, ¹J_{P-W} = 245 Hz, **fac-1**, area 60%).

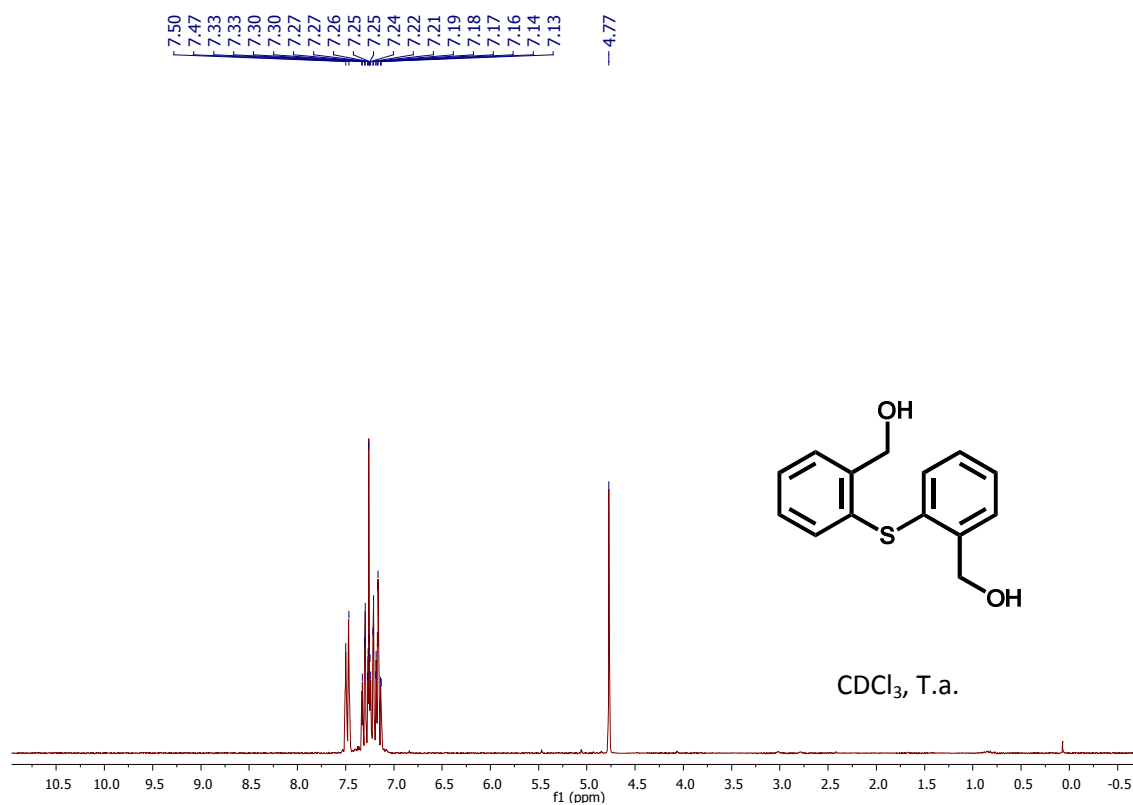
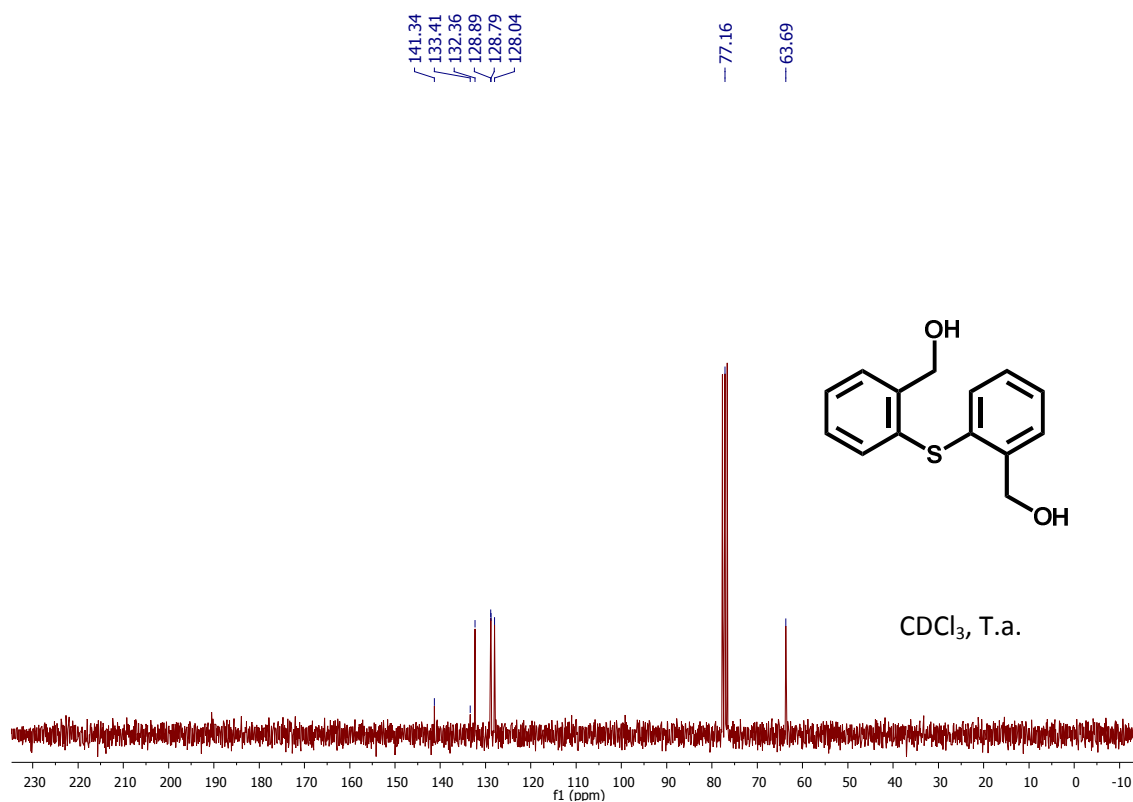
6. REFERÈNCIES.

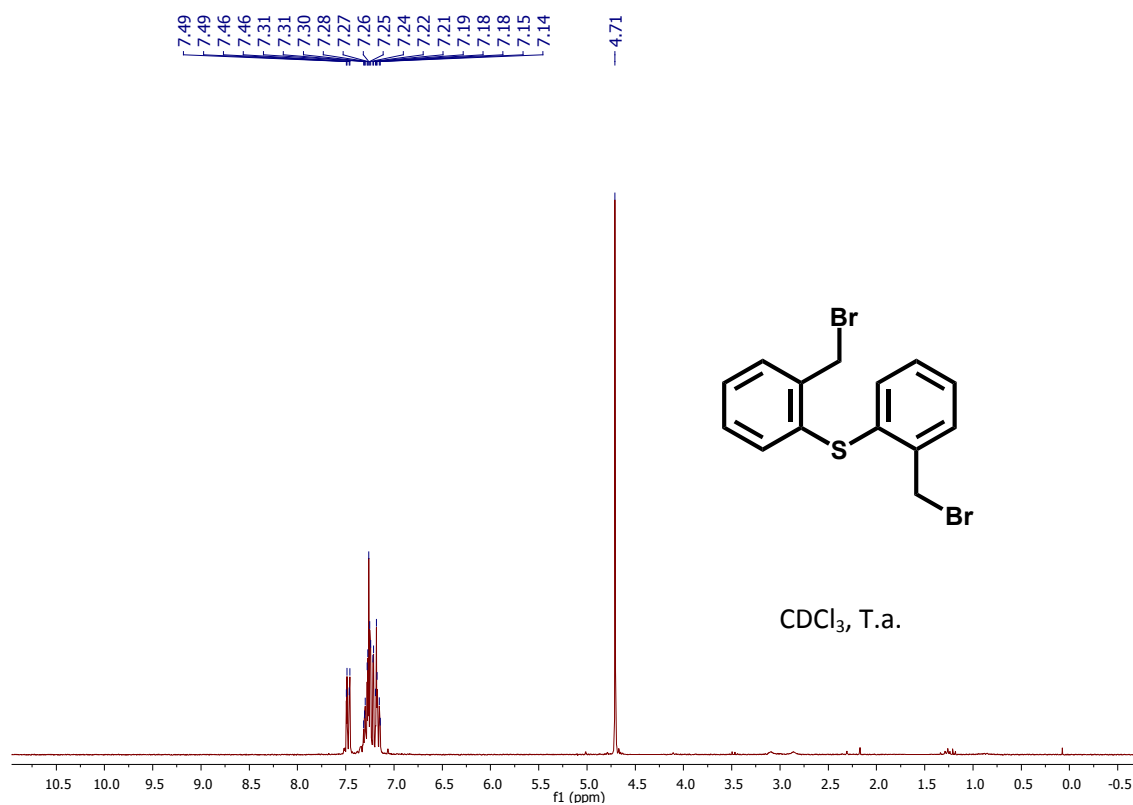
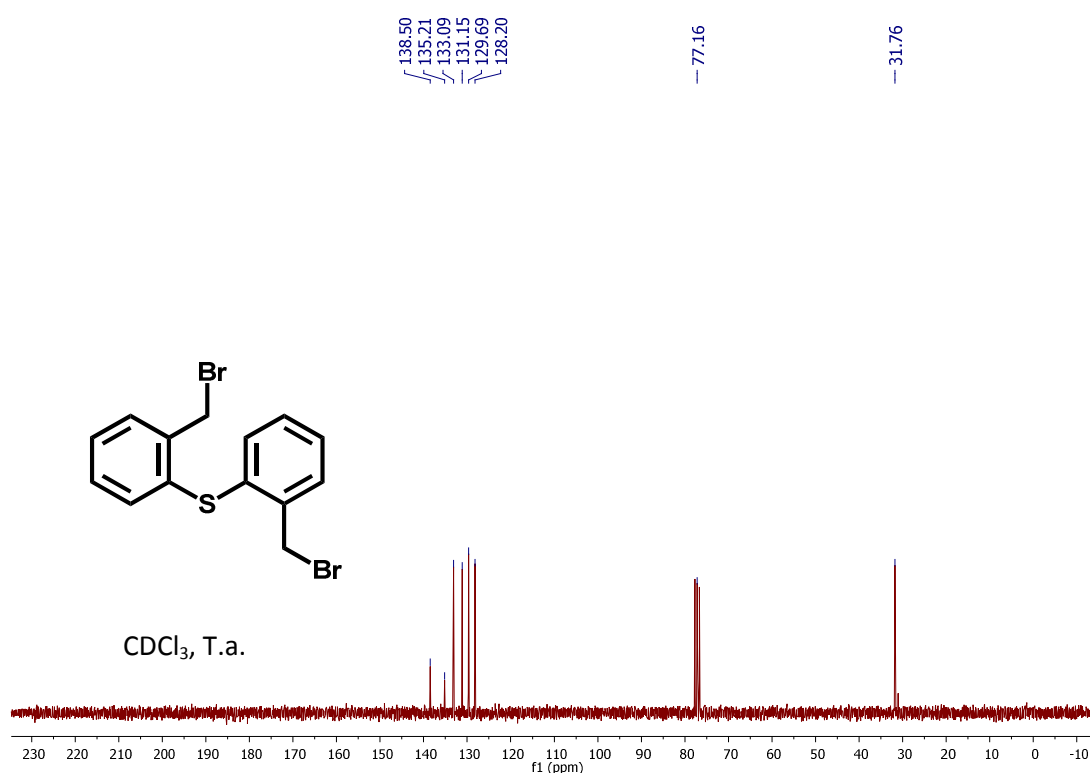
- ¹ Y. Chengye, Y. Weizhen, Z. Chengming, H. Yongzheng, *Phosphorus Chem.* **1981**, 615.
- ² O. Delacroix, A. C. Gaumont, *Curr. Org. Chem.*, **2005**, 9, 1851.
- ³ J. R. Harris, M. T. Haynes, A. M. Thomas, K. A. Woerpel, *J. Org. Chem.* **2010**, 25, 5083
- ⁴ M. Honaker, J. Hovland, R. N. Salvatore, *Curr. Org. Chem.* **2007**, 4, 31.
- ⁵ J. Sun, G. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4568.
- ⁶ Y. K. Chung, G. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, 48, 2225.
- ⁷ O. Vallcorba, *Tesis Doctoral*, **2010**.
- ⁸ A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 108, 27.
- ⁹ F. J. Martínez, *Tesis doctoral*, **2011**
- ¹⁰ K. Smith, C. M. Lindsay, G. J. Pritchard, *J. Amer. Chem. Soc.* **1989**, 111, 665.
- ¹¹ J. Sayden-Penne, *Reductions by the Alumina - and Borohydrides in Organic Chemistry*, VCH Publishers, New York, **1991**.
- ¹² F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, Part B: Reactions and Synthesis*, Capítol 5, pàg. 265. **2008**, Springer.
- ¹³ F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, Part B: Reactions and Synthesis*, Capítol 3, pàg. 145. **2008**, Springer.
- ¹⁴ C. M. Lukehart, *Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry*, Brooks/Cole, **1985**
- ¹⁵ L. Carlton, A. Emdin, A. Lemmerer, M. A. Fernandes, *Magn. Reson. Chem.*, **2008**, 46, S56–S62
- ¹⁶ L. A. Wingard, P. S. White, J. L. Templeton, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 11438
- ¹⁷ I. Tello, *Tesis doctoral*, **2010**
- ¹⁸ J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *Journal of the Chemical Society A*. **1966**, 1711–1732
- ¹⁹ C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313–348
- ²⁰ P. W. N. M. van Leeuwen; C. Claver, *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, Kluwer Academic Publisher, **2001**.

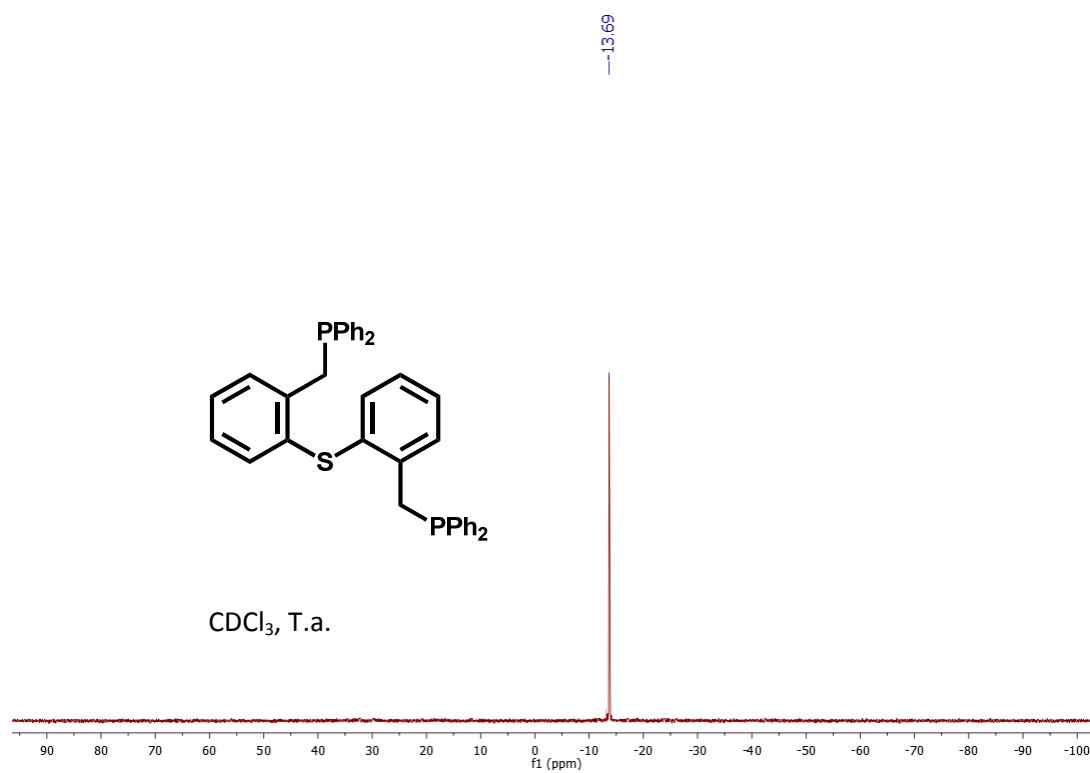
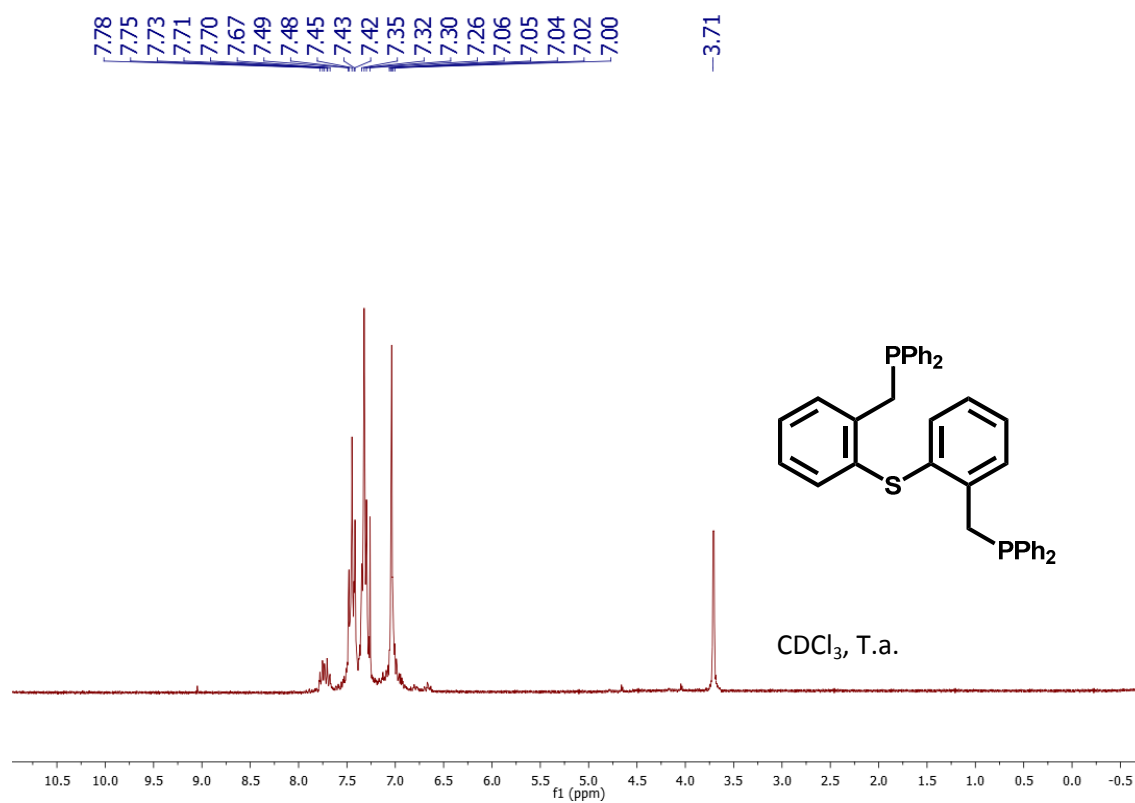
- ²¹ M. T. Reetz, *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47, 2556–2588.
- ²² W. Cabri, I. Candiani, A. Bedeschi, R. Santi, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3558–3563
- ²³ O. Kühl, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*. Springer, Berlin, **2008**. ISBN 978-3-540-79118-8.
- ²⁴ Aquest és un estudi conformacional preliminar, l'autor és conscient de les limitacions d'aquest programari en el tractament de compostos dels metalls de transició.

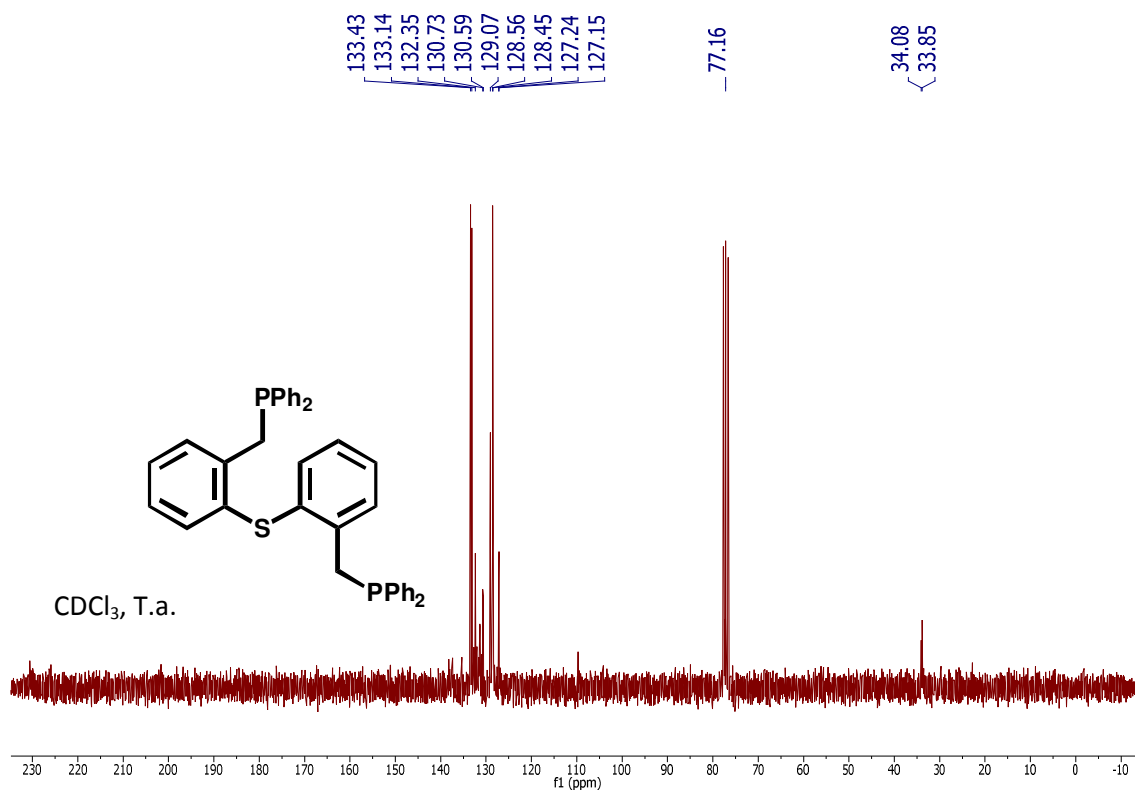
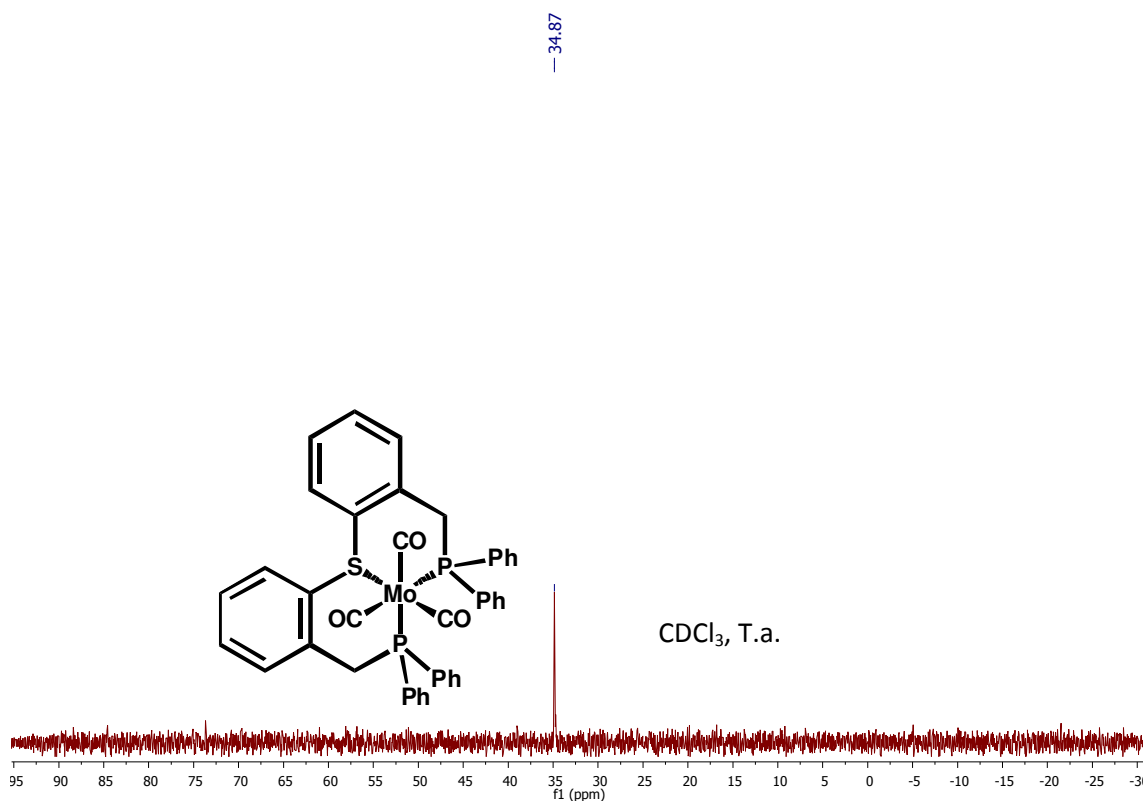
Annexos

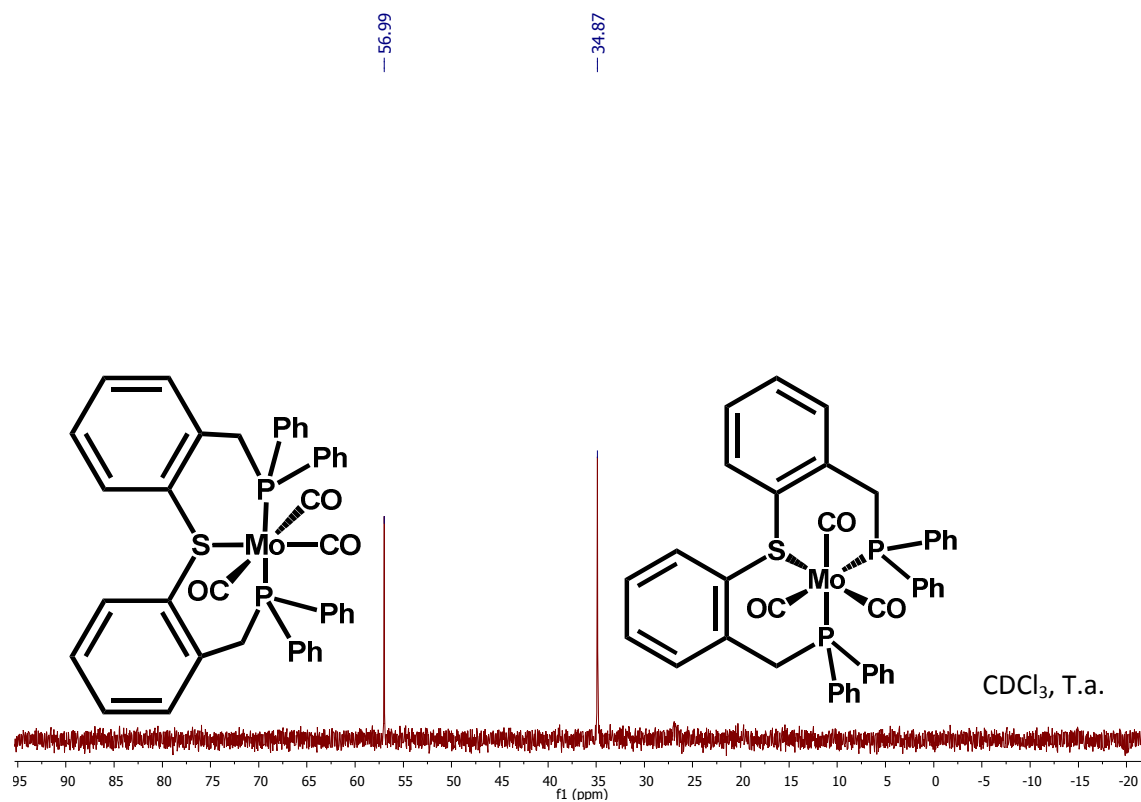
A1. RMN ¹H, 250 MHz de S1A2. RMN ¹³C{¹H}, 63 MHz de S1.

A3. RMN ¹H, 250 MHz de S2A4. RMN ¹³C{¹H}, 63 MHz de S2.

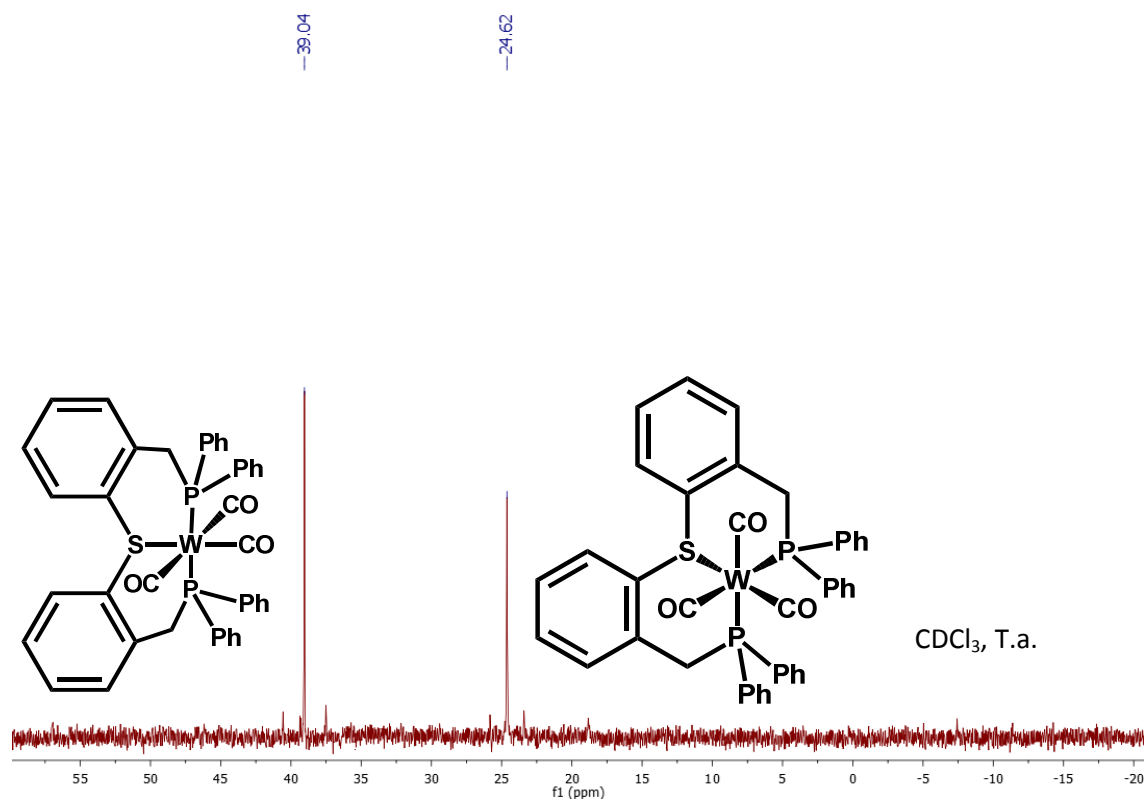
A5. RMN ^1H , 250 MHz de **S3**.A6. RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 63 MHz de **S3**.

A7. RMN ³¹P{¹H}, 101 MHz de L1.A8. RMN ¹H, 250 MHz de L1.

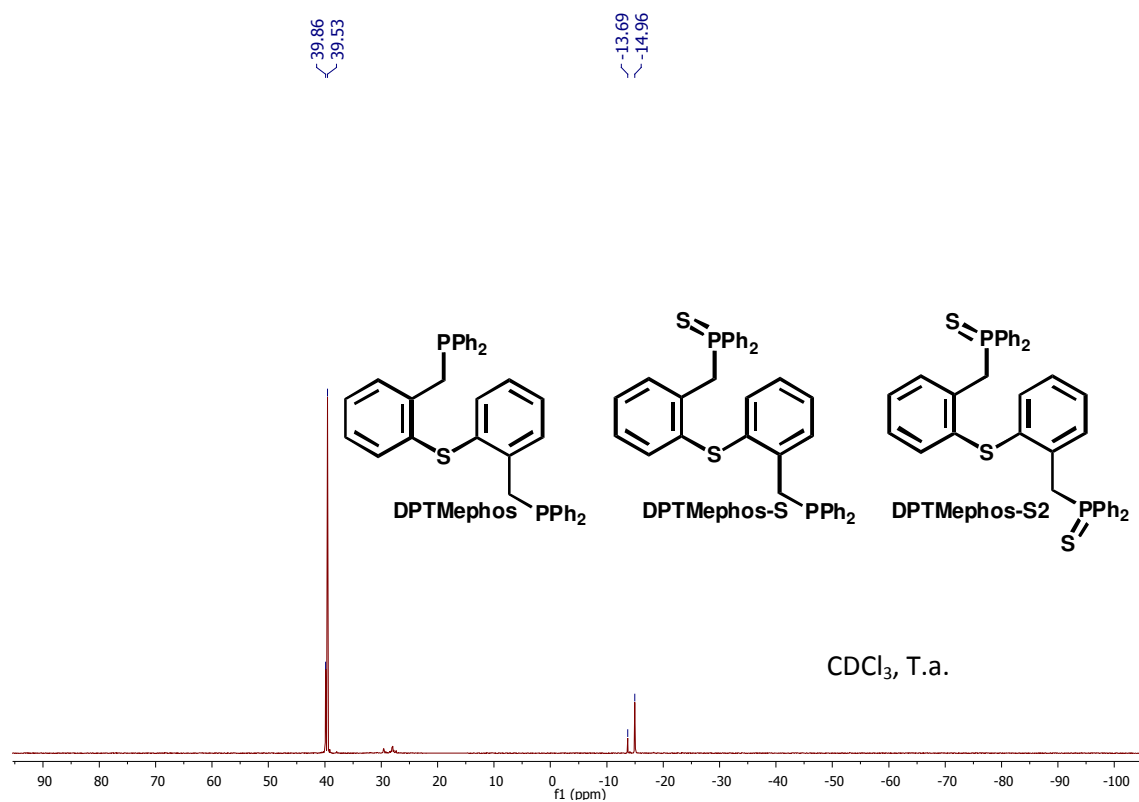
A9. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 101 MHz de **fac-2**.A10. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 101 MHz de **fac-2**.



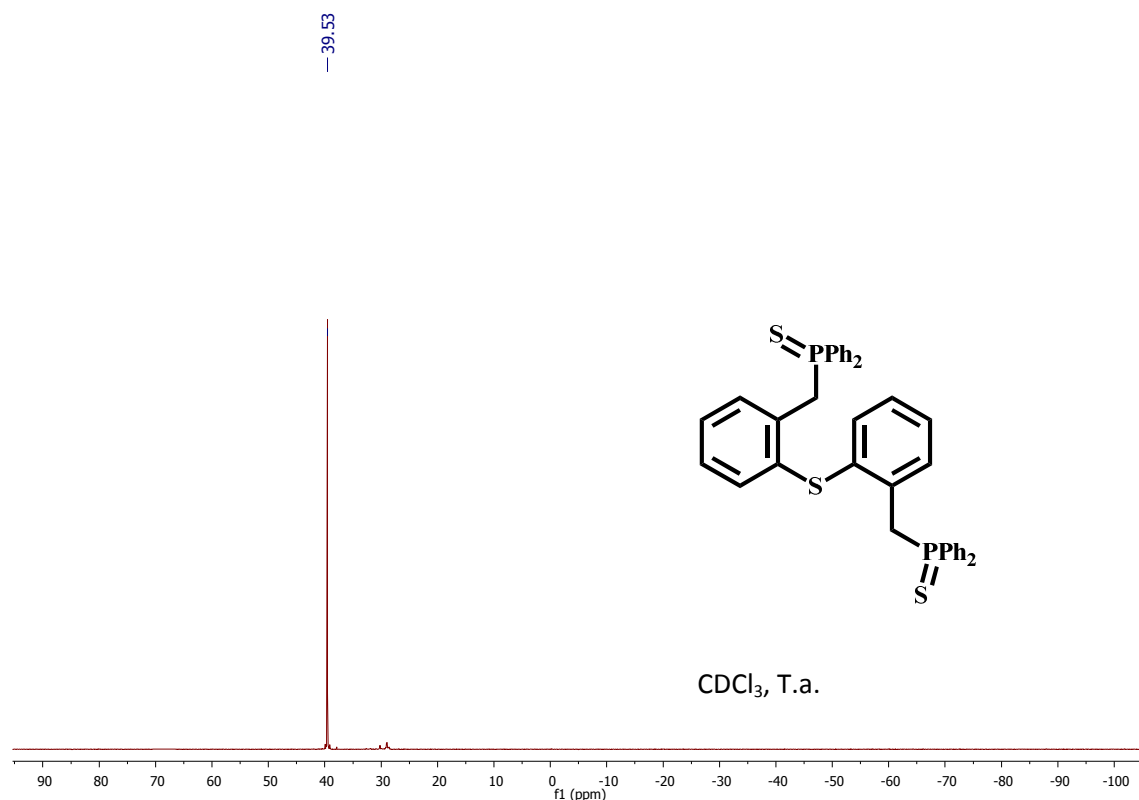
A11. RMN ³¹P{¹H}, 101 MHz de **mer-2** i **fac-2**.



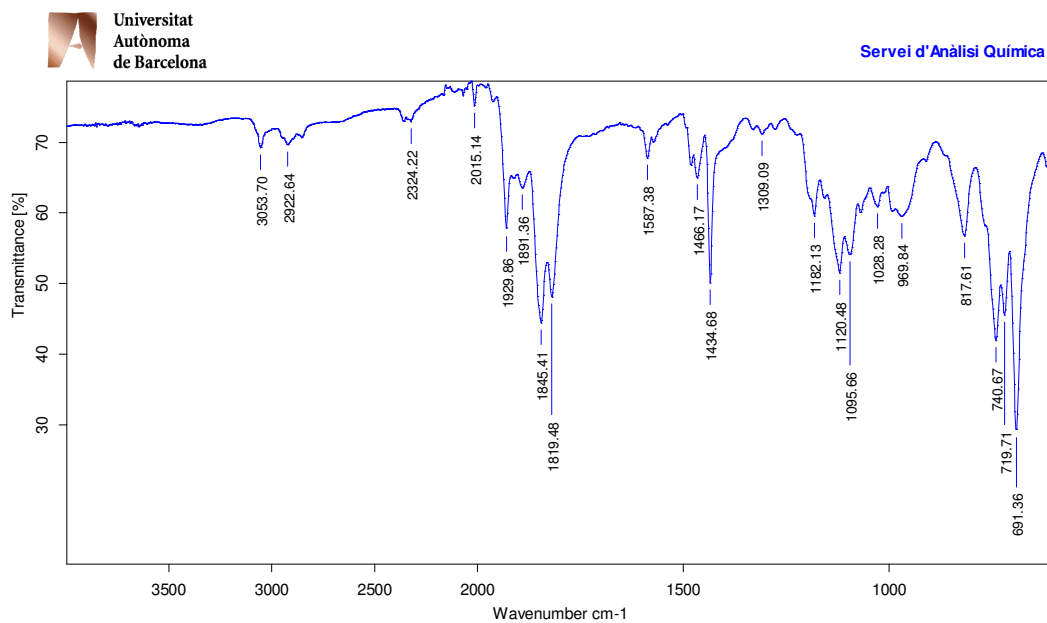
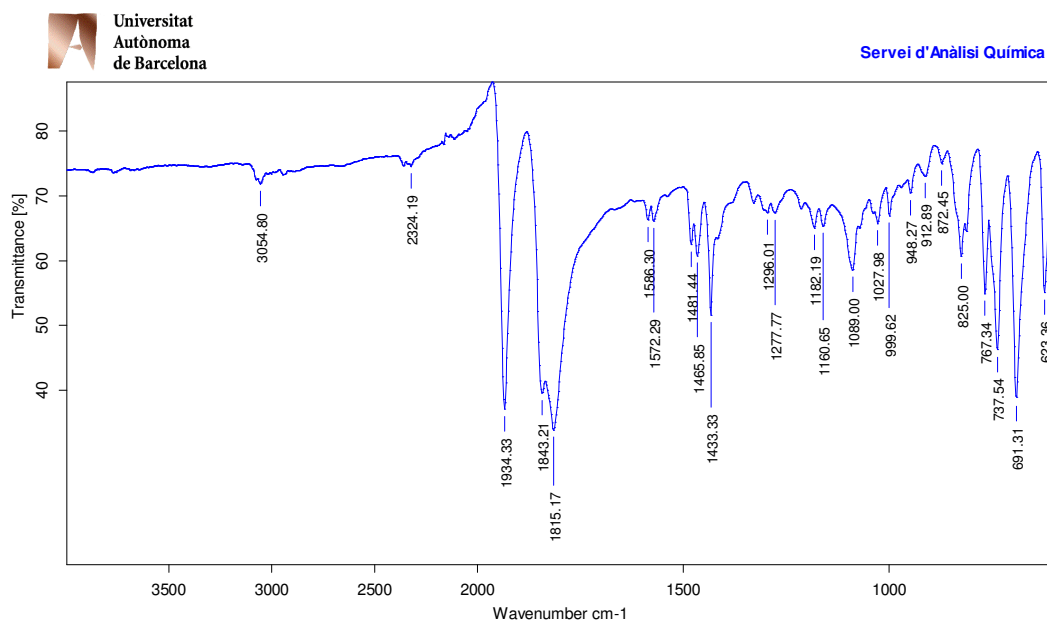
A12. RMN ³¹P{¹H}, 101 MHz de **mer-1** i **fac-1**.



A13. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 101 MHz de **L1**, **L1S** i **L1S2**.



A14. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 101 MHz de **L1S2**.

A15. IR de la mescla **mer-1** i **fac-1**A16. IR de **fac-2**.